Содержание

Предисловие 5

Раздел I. **Основы теории коррозии и методы ускоренных коррозионных испытаний металлов** 6

Глава 1. **Основы теории электрохимической коррозии** 6

Термодинамика и скорость коррозии 6
Электрохимическое восстановление водорода 9
Электрохимическое восстановление кислорода . . . 11
Электрохимическое восстановление катионов и кислородсодержащих анионов 13
Анодное растворение металлов 14
Контролирующий фактор 16

Глава 2. **Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов** 17

Выбор метода испытания 17
Показатели коррозии 19
Испытания при полном погружении в электролиты . . 24
Испытания при периодическом смачивании электролитами 27
Испытания, имитирующие атмосферные условия . . 28
Электрохимические методы коррозионных испытаний 30

Раздел II. **Лакокрасочные покрытия для защиты металлов в нейтральных и агрессивных средах** . . . 33

Глава 3. **Коррозионные среды** 34

Атмосферные условия 34
Морская вода 36
Кислоты 38
Сероводородные среды 41

Глава 4. **Антикоррозионные лакокрасочные материалы** . . . 43

Основные компоненты лакокрасочных материалов . . 43
Пленкообразующие 43
Пигменты 56
Наполнители 68
Лакокрасочные материалы на основе различных пленкообразующих 71
Алкидные лакокрасочные материалы 71
Фенолоформальдегидные лакокрасочные материалы . . 73
Полиуретановые лакокрасочные материалы 74
Эпоксидные лакокрасочные материалы 75
Кремнийорганические лакокрасочные материалы . . . 82
Лакокрасочные материалы на основе полимеров и сополимеров винилхлорида 83

Акриловые лакокрасочные материалы 84
Лакокрасочные материалы на основе поливинилбутираля . . 85
Фуриловые лакокрасочные материалы 85
Водорастворимые лакокрасочные материалы 86
Порошковые лакокрасочные материалы 88

Глава 5. Методы ускоренных испытаний для определения защитных свойств лакокрасочных покрытий 92

Испытания при погружении в электролиты 93
Испытания, воспроизводящие атмосферные условия 94
Комплексная оценка декоративных и защитных свойств покрытий 95
Электрохимический метод оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий 99

Раздел III. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями 103

Глава 6. Электрохимические свойства лакокрасочных покрытий 104

Электрохимические потенциалы и токи коррозии . . 104
Поляризационные характеристики и природа сопротивления покрытия 108
Емкость окрашенного металла 113

Глава 7. Проницаемость лакокрасочных покрытий 115

Паропроницаемость покрытий 115
Свободная диффузия воды и ионов через покрытия 116
Электрокинетические свойства и электроосмотический перенос воды через покрытия 122

Глава 8. Защитное действие антикоррозионных грунтовок . . 125

Пассивирующие грунтовки 126
Протекторные грунтовки 146
Фосфатирующие грунтовки 149
Изолирующие грунтовки 152
Влияние концентрации пигмента на защитные свойства грунтовочных покрытий 152
Выбор антикоррозионных грунтовок 160
Модификаторы ржавчины 162

Раздел IV. Защита металлов ингибированными покрытиями 168

Глава 9. Действие ингибиторов коррозии в лакокрасочных покрытиях 168

Водорастворимые ингибиторы 170
Маслорастворимые ингибиторы 183

Глава 10. Применение ингибированных лакокрасочных покрытий 192

Библиографический список 204
Приложение 208

И.Л.Розенфельд
Ф.И.Рубинштейн
К.А.Жигалова

Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями

МОСКВА
«ХИМИЯ»
1987

УДК 620.197.6

Рецензенты: канд. техн. наук В. А. Головин, канд. техн. наук Г. Н. Веденов

УДК 620.197.6

Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987, 224 с.

Рассматривается механизм коррозии металлов (без покрытий и защищенных лакокрасочными покрытиями) в агрессивных средах. Подробно описываются механизм действия пассивирующих пигментов и ингибиторов коррозии в лакокрасочных покрытиях на основе различных пленкообразующих, а также свойства и применение ингибированных лакокрасочных покрытий для защиты металлов от коррозии в нейтральных и агрессивных средах. Рассмотрены ускоренные методы коррозионных испытаний металлов.

Для научных и инженерно-технических работников химической и других отраслей промышленности, занимающихся разработкой и применением антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Может быть полезна также студентам вузов соответствующих специальностей.

Табл. 22. Ил. 79. Библиогр. список: 93 назв.

Р $\frac{2704070000-024}{050(01)-87}$ 24—87

© Издательство «Химия», 1987 г.

Предисловие

В «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года» поставлена задача увеличить долю промышленной продукции высшей категории качества в 1,9—2,1 раза, повысить надежность и ресурс работы техники. Немалое значение в решении этой важнейшей задачи имеет повышение уровня противокоррозионной защиты, который во многом определяет надежность работы оборудования, что, в свою очередь, обусловливает эффективность производства промышленной продукции.

Ущерб от коррозии может быть снижен как путем рационального выбора металла при конструировании оборудования и различных сооружений, так и осуществлением конкретных мер защиты. В обоих случаях необходимо знание механизма коррозионных процессов, протекающих в условиях эксплуатации. Среди применяемых средств защиты металлов от коррозии лакокрасочные покрытия получили наибольшее распространение, но их выбор и применение далеко не всегда научно обоснованы. Это объясняется многокомпонентностью системы металл—лакокрасочное покрытие и влиянием различных факторов на поведение этой системы.

Коррозионный процесс на металле и под лакокрасочным покрытием является электрохимическим по своей природе, поэтому важно рассмотреть основы теории электрохимической коррозии, взаимодействие комплексных систем покрытий с защищаемым металлом и действие пассиваторов и ингибиторов, входящих в состав покрытия.

Основы учения о коррозии металлов в нашей стране были заложены Н. А. Изгарышевым, В. А. Кистяковским, Г. В. Акимовым, Н. Д. Томашовым, Я. М. Колотыркиным и другими видными учеными.

Создание новых материалов и расширение областей их применения диктуют необходимость дальнейшего развития теории коррозии, что позволит более обоснованно выбирать покрытия на основе различных пленкообразующих.

В книге на основании данных исследований авторов и библиографических источников систематизирован и обобщен обширный материал, освещающий электрохимические и коррозионные аспекты защиты металлов лакокрасочными покрытиями.

Авторы выражают благодарность рецензентам В. А. Головину и Г. Н. Веденову за ценные советы, которые были учтены при подготовке рукописи к изданию.

Книга, вероятно, не лишена недостатков, и все критические замечания по ее содержанию будут приняты авторами с признательностью.

Раздел I ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ И МЕТОДЫ УСКОРЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛОВ

Металлы и сплавы, являющиеся наиболее важными конструкционными материалами, под воздействием коррозионной среды могут подвергаться разрушению — коррозии [1—3].

Для успешной борьбы с коррозией в современном производстве подбор стойких материалов и методов их защиты экспериментальным путем неэффективен. Необходимо всемерно развивать научный подход к выбору материалов и способов их защиты, что невозможно без знания закономерностей протекания коррозионного процесса.

Коррозия металлов происходит под влиянием химического или электрохимического воздействия среды. В последнем, наиболее распространенном случае это наблюдается при соприкосновении металлов с электролитами и воздухом. Не останавливаясь на рассмотрении химической коррозии, когда металл корродирует под влиянием сухих газов или паров, а также неэлектролитов, перейдем к рассмотрению основных закономерностей, свойственных электрохимическому коррозионному разрушению металлов и сплавов.

Глава 1 ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Термодинамика и скорость коррозии

Возникновение коррозии обусловлено термодинамической неустойчивостью металлов. Определить возможность протекания коррозии можно по изменению энергии Гиббса ΔG, рассчитываемой по уравнению

$$\Delta G = G_2 - G_1,$$

где G_1 и G_2 — энергия Гиббса соответственно исходных веществ и продуктов реакции.

В том случае, когда ΔG имеет отрицательное значение, протекание процесса возможно.

При электрохимической коррозии термодинамическая возможность ее изменения может быть определена по уравнению

$$-\Delta G = zFE,$$

где z — число электронов; F — число Фарадея; $E = \varphi_к - \varphi_а$, $\varphi_к$ и $\varphi_а$ — электродные потенциалы соответственно катода и анода.

Эти термодинамические расчеты позволяют определить лишь возможность коррозии, но не дают данных о действительной скорости коррозии.

Решающее значение для определения реальной коррозионной стойкости металла имеет изучение причин, по которым термодинамически возможный процесс в одном случае протекает очень медленно, а в другом быстро. Коррозионная стойкость металла зависит от состояния поверхности, структуры, температуры, состава и движения коррозионной среды, наличия механических напряжений и других факторов.

Разрушение металлов зависит также от свойств образующихся пленок. Поэтому при большой термодинамической возможности протекания процесса окисления некоторые металлы, как, например, алюминий, оказываются весьма устойчивыми в атмосфере влажного воздуха вследствие образования оксидных пленок. Другие металлы, наоборот, при меньшей термодинамической возможности протекания процесса корродируют очень сильно. В этом отношении характерно поведение железа, которое в атмосферных условиях подвергается очень сильной коррозии.

Коррозионный процесс развивается на границе раздела металл — коррозионная среда и определяется поступлением к поверхности металла реакционноспособных частиц путем диффузии или конвекции, взаимодействием этих частиц с металлом и отводом продуктов коррозии. Во многих случаях образующиеся продукты коррозии способны тормозить процесс.

Характер коррозии в электролитах в основном зависит от анионного состава раствора. Анионы, активирующие коррозию, могут нарушать пассивное состояние, препятствовать его возникновению. Так, например, галоген-ионы могут разрушать оксидную пленку или, адсорбируясь на поверхности металла, вытеснять с нее адсорбированный кислород. Анионы могут также облегчать ионизацию металлов, образуя комплексы, снижающие анодную поляризацию.

Если потенциал металла более отрицательный, чем равновесный потенциал реакции восстановления, то на нем одновременно с анодным процессом могут протекать и катодные реакции.

Для того чтобы решить, какая из восстановительных реакций может протекать на электроде при данном потенциале, необходимо сравнить потенциал

Таблица 1.1. Электродные потенциалы* металлов в растворах хлорида натрия [1]

Металл	Электродный потенциал в 3%-ном растворе NaCl		Электродный потенциал в 3%-ном растворе NaCl с добавкой 0,1% H_2O_2		Нормальный потенциал
	начальный	стационарный	начальный	стационарный	
Серебро	+0,24	+0,20	+0,23	+0,23	+0,80
Медь	+0,02	+0,05	+0,20	+0,05	+0,34
Висмут	—0,15	—0,18	—	—	+0,28
Сурьма	—0,12	—0,09	—	—	+0,25
Олово	—0,25	—0,25	—0,08	+0,10	—0,10
Свинец	—0,39	—0,26	—0,35	—0,24	—0,12
Никель	—0,13	—0,02	+0,20	+0,05	—0,22
Кобальт	—0,17	—0,45	—	—	—0,29
Кадмий	—0,58	—0,52	+0,50	—0,50	—0,40
Железо	—0,34	—0,50	—0,25	—0,50	—0,43
Хром	—0,02	+0,23	+0,40	+0,60	—0,557
Цинк	—0,83	—0,83	—0,77	—0,77	—0,76
Марганец	—1,05	—0,91	—	—	—1,04
Алюминий	—0,63	—0,63	—0,52	—0,52	—1,34
Магний	—1,45	—	—1,40	—	—1,55

* В вольтах (по водородной шкале).

Таблица 1.2. Потенциалы катодных реакций, при которых возможен процесс саморастворения (коррозии) металлов

Деполяризатор		Реакция	Значение потенциала при pH 0, В
Водород	1)	$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$	0,000
Кислород	2)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,299
	3)	$O_2 + 2H^+ + 4e^- \longrightarrow 2OH^-$	+1,078
	4)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+1,213
	5)	$O_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^-$	+0,774
	6)	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	+0,682
	7)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1,770
Пероксид водорода	8)	$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$	+1,766
	9)	$H_2O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow OH^- + H_2O$	+0,720
Озон	10)	$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$	+2,052
Диоксид серы	11)	$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^- \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 6H_2O$	+0,510
	12)	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow S + 3H_2O$	+0,450
	13)	$H_2SO_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2SO_2 + H_2O$	+0,400
	14)	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- \longrightarrow HS_2O_4 + 2H_2O$	−0,080
	15)	$2HSO_3 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	−0,103
	16)	$HS_2O_4 + 7H^+ + 10e^- \longrightarrow 2S^{2-} + 2H^+ + 4H_2O$	−0,184
Галогены	17)	$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2HF$ (водн.)	+3,060
	18)	$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2,650
	19)	$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1,359
	20)	$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1,065
	21)	$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0,535

реакции восстановления с потенциалом реакции ионизации металла в конкретной среде (табл. 1.1 и 1.2).

Как видно из приведенных данных, потенциал, который имеет большинство металлов в нейтральных электролитах, достаточен (даже с учетом наличия определенного перенапряжения) для протекания, например, такой реакции, как восстановление кислорода, всегда присутствующего в растворенном виде в электролите. На некоторых металлах в этих условиях могут протекать процесс восстановления водорода, диоксида серы, хлора и другие реакции.

Следовательно, при наличии сопряженной реакции восстановления процесс ионизации металла, являющийся окислительным, может идти непрерывно. Таким образом, процесс растворения металлов можно представить в виде двух сопряженных реакций, протекающих по схеме

$$\underset{\text{анодная}}{Me \longrightarrow Me^+ + e^-;} \qquad (1.1)$$

$$\underset{\text{катодная}}{2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H \longrightarrow H_2.} \qquad (1.2)$$

При коррозии металлов частицами, ассимилирующими избыточные электроны, возникающие за счет анодного процесса, обычно являются катион водорода и молекулы кислорода, растворенные в электролите. В некоторых условиях деполяризаторами, т. е. частицами, ассимилирующими электроны и, следовательно, восстанавливающимися на катоде, являются диоксид серы, атомарный хлор, любые металлические катионы разных степеней окисления (ионы железа, хрома), а также кислородсодержащие неорганические анионы ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, AsO_3^{3-}). В зависимости от того, какая из частиц участвует в процессе ассимиляции электронов при катодной реакции, различают процессы коррозии, идущие с кислородной, водородной или смешанной деполяризацией. К первым

относятся процессы, в которых катодные реакции протекают по схемам 2—6 (см. табл. 1.2), ко вторым — по схеме 1. Процессы коррозии со смешанной деполяризацией протекают за счет катодных реакций, идущих по схемам 1 и 2—6 или 1 и 7—9. Могут протекать и процессы со смешанной деполяризацией, в которых катодные реакции будут идти по схемам 1 и 11—16, 2—6 и 11—16, 1 и 17—21 и т. д.

Для того чтобы судить о скорости коррозионного процесса, необходимо иметь четкое представление о характере, механизме и скорости протекания электродных реакций, которые определяют процесс разрушения металла. Это и обусловливает особое внимание исследователей к изучению механизма и кинетики электродных реакций.

О скорости течения на электроде той или иной электрохимической реакции лучше всего судить по изменению потенциала электрода при пропускании через него тока. Реакции, идущие с большой скоростью, не приводят к сколько-нибудь заметным изменениям потенциала электрода при пропускании через него тока. Реакции, протекающие со значительным торможением какой-либо из стадий суммарного процесса, сопровождаются значительным изменением потенциала электрода. В первом случае реакция не сопровождается заметной поляризацией электрода, во втором — электрод подвергается сильной поляризации. Так, например, незначительное изменение потенциала электрода при анодном растворении металла показывает, что реакция ионизации (1.1) идет без заметного торможения. При этом электрод практически не поляризуется. Значительная поляризация электрода, наблюдающаяся, например, при протекании на нем реакции восстановления ионов водорода или молекул кислорода

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 4OH^-, \qquad (1.3)$$

наоборот, показывает, что в этих суммарных реакциях какая-то из стадий является замедленной. Вследствие этого не все электроны, которые подводятся к катоду, успевают ассимилироваться. Значительная их часть остается на электроде, и его потенциал становится более отрицательным. При этом электрод начинает поляризоваться.

Основной причиной поляризации электродов при пропускании через них тока является более медленное течение электрохимических реакций по сравнению со скоростью отвода или притока реагирующих частиц, и поэтому, для того чтобы через систему мог протекать ток определенной силы, электроду необходимо сообщить избыточную энергию, т. е. сдвинуть его потенциал с равновесного значения. Такое смещение потенциала электрода при прохождении через него тока называется поляризацией. При анодной поляризации значение потенциала смещается в сторону положительных, а при катодной — в сторону отрицательных значений.

Разница между потенциалом электрода при данной плотности тока и значением равновесного потенциала называется перенапряжением и обозначается η.

В определенных условиях общая скорость электродной реакции может и не определяться скоростью протекания отдельных стадий, а зависеть от скорости доставки реагирующих веществ к электроду. В таких условиях потенциал будет изменяться в зависимости от концентрации реагирующих частиц у поверхности электрода. В этом случае имеет место явление концентрационной поляризации. Поляризация электродов, вызванная медленным течением самой электрохимической реакции, называется электрохимической поляризацией.

Электрохимическое восстановление водорода

Имеется большая группа коррозионных процессов, протекающих за счет сопряженной катодной реакции восстановления водорода. К этим процессам относятся процессы коррозии большинства металлов в кислотах, а также магния в нейтральных электролитах и в промышленной атмосфере, когда коррозия развивается в пленках электролита кислого характера.

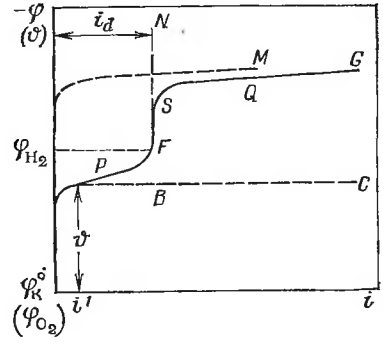


Рис. 1.1. Суммариая катодная поляризационная кривая:
$\varphi_K{}^0BC$ — кривая перенапряжения ионизации кислорода; $\varphi_{H_2}M$ — кривая катодного выделения водорода; ϑ — перенапряжение ионизации кислорода при плотности тока i'; i_d — предельный диффузионный ток; $\varphi_K{}^0PFSQG$ — общая кривая процесса катодной деполяризации

Катодная реакция с выделением водорода всесторонне изучена в работах акад. А. Н. Фрумкина и его учеников, а также в работах ряда других исследователей.

Как было установлено исследованиями, наиболее сильно тормозящей стадией процесса в большинстве случаев является разряд ионов водорода. В нейтральных электролитах, где значение pH менее устойчиво, чем в кислой среде, возможна и концентрационная поляризация.

При катодной деполяризации с выделением водорода изменение потенциала катода подчиняется логарифмической зависимости от плотности тока. Поляризационная кривая для этого случая представлена на рис. 1.1. При малых плотностях тока зависимость потенциала от плотности тока линейная и может быть выражена уравнением

$$\varphi_K = \varphi_K{}^0 - (a + b \lg i). \qquad (1.4)$$

Так как при отсутствии заметной концентрационной поляризации основное торможение процесса происходит благодаря протеканию самой реакции разряжения водорода, то принято при выделении на электроде водорода определять его поляризуемость величиной перенапряжения

$$\eta = -(\varphi_K - \varphi_K{}^0), \qquad (1.5)$$

или с учетом уравнения (1.4)

$$\eta = a + b \lg i. \qquad (1.6)$$

Константа b мало зависит от природы материала катода; для большинства металлов она имеет значение, близкое к 0,116. Константа a зависит от материала катода, так как в нее входит константа скорости реакции деполяризации на данном катоде.

Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока линейная. Константа b в этом случае определяется тангенсом угла наклона полученной прямой к оси абсцисс, а константа a будет равна величине ординаты при плотности тока, равной единице.

Большое перенапряжение водорода соответствует большой поляризуемости катода при данном виде деполяризации. Перенапряжение сильно влияет на величину скорости коррозии, протекающей с выделением водорода. Было установлено, что перенапряжение сильно зависит от материала, содержания примесей и состояния поверхности катода. Кроме того, оно сильно зависит от природы растворителя, содержания в нем поверхностно-активных веществ, поливалентных катионов (а также катионов, способных разряжаться на катоде), а также воздействия окислителей, в том числе и кислорода.

Большое ускорение коррозии в кислотах отмечено у цинка, содержащего в виде примесей железо и олово или медь. Магний, корродирующий даже в нейтральном электролите с водородной деполяризацией, также подвергается сильной коррозии при загрязнении его железом. Введение в состав сплава примесей с повышенным перенапряжением или вторичное их осаждение на поверхности основного металла, наоборот, должно привести к уменьшению скорости растворения сплава. Например, скорость коррозии железа резко уменьшается в кислоте при введении в нее мышьяковистых соединений. Вторичное осаждение на поверхности железа мышьяка, обладающего высоким

перенапряжением водорода, приводит к замедлению реакции восстановления водорода и тем самым к уменьшению скорости сопряженной анодной реакции окисления металла, т. е. к замедлению его растворения.

Этим методом широко пользуются в промышлениости при травлении металлов с целью удаления окалины или подготовки поверхности для электроосаждения металлов. При введении органических или неорганических добавок перенапряжение водорода резко повышается, что способствует замедлению растворения металла.

С повышением температуры перенапряжение водорода уменьшается. Поскольку перенапряжение зависит от состава раствора, то можно путем его изменения регулировать в определеиных границах и скорость выделеиия водорода, а следовательно, и скорость коррозии. Для металлов, обладающих высоким перенапряжением, повышеиие температуры на 1 град приводит к сиижению перенапряжения в среднем на 2—4 мВ.

Следует отметить, что переиапряжение не зависит от pH раствора лишь в растворах сильных кислот концентрацией до 0,5—1,0 н., не содержащих посторонних электролитов. В буферных растворах, где суммарная концентрация солей постоянна, зависимость перенапряжения от pH выражается кривой с максимумом при значениях pH около 8.

Электрохимическое восстановление кислорода

Коррозионные процессы, протекающие за счет сопряженной реакции восстановления кислорода, встречаются достаточно часто. Это коррозия черных металлов в морской и речной воде и влажиом воздухе, а также коррозия большинства цветных металлов в нейтральиых электролитах и атмосфере. Поскольку растворимость кислорода в электролитах ничтожно мала, возможно появлеиие концентрационной поляризации. Большинство коррозионных процессов с кислородиой деполяризацией протекает в условиях, когда диффузия кислорода к катоду определяет скорость катодной реакции, а также скорость коррозии. Если доступ кислорода к катоду неограничен, например, при усиленном размешиваиии электролита, эффективность работы катода будет определяться скоростью протекаиия самой электрохимической реакции восстановлеиия кислорода.

В суммарной реакции восстановления кислорода (1.3) участвуют четыре электрона. Одновременное участие четырех электронов в элементарном акте в общем случае мало вероятно, и поэтому предполагают, что реакция восстановлеиия кислорода протекает в две ступени с образованием пероксида водорода:

в кислой среде

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2, \qquad (1.7)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O, \qquad (1.8)$$

в щелочной или нейтральной среде

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2O_2 + 2OH^-, \qquad (1.9)$$

$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-. \qquad (1.10)$$

Если катодный процесс протекает при малых плотиостях тока и свободном подводе кислорода, изменение потенциала катода с изменением плотности тока определяется логарифмической зависимостью [4]:

$$\varphi_к = \varphi_{O_2} - (a' + b' \lg i), \qquad (1.11)$$

где $\varphi_к$ — потенциал катода; φ_{O_2} — равновесный потенциал кислородного электрода; a' и b' — константы.

Эта зависимость представлена кривой $\varphi_к^0 BC$ на рис. 1.1.

Введя понятие „перенапряжение ионизации кислорода", представляющее разиость между потенциалом катода при данной плотности

тока и потенциалом обратимого кислородного электрода в этом же растворе, получим выражение

$$\vartheta = a' + b' \lg i. \qquad (1.12)$$

Это выражение характеризует зависимость перенапряжения от плотности тока; константа a' характеризует способность протекания реакции восстановления кислорода на том или ином металле. Если плотность тока в уравнении (1.12) принять за единицу, то перенапряжение кислорода будет равно константе a'. Следовательно, эта константа представляет собой перенапряжение ионизации кислорода при плотности тока, равной 1.

В отличие от кривой, характеризующей процесс выделения водорода, кривая перенапряжения ионизации кислорода $\varphi_к BC$ (см. рис. 1.1) не представляет полной кривой катодной поляризации; процесс осложняется большой концентрационной поляризацией из-за ограниченных возможностей доставки кислорода к катоду. Вследствие относительно малой скорости диффузии кислорода к поверхности катода концентрация деполяризатора в непосредственной близости к катоду и на некотором расстоянии от него различна. С некоторым приближением для стационарных условий можно принять, что градиент концентрации в диффузионном слое линейный. На некотором расстоянии от диффузионного слоя концентрация восстанавливающихся веществ практически постоянна.

Скорость потока M восстанавливающихся веществ через диффузионный слой выражается уравнением

$$M = D(c_р - c_0)/\delta, \qquad (1.13)$$

где D — коэффициент диффузии, см²/с; $c_р$ и c_0 — концентрация восстанавливающихся веществ соответственно в растворе и у поверхности электрода, моль/см³; δ — толщина диффузионного слоя, см.

В стационарных условиях количество восстанавливающихся веществ $i/(nF)$ (где i — плотность тока; n — число ассимилирующихся электронов, равное скорости их диффузии через диффузионный слой; F — число Фарадея). Следовательно, выразив скорость катодного процесса через i, получим уравнение

$$i = DnE(c_р - c_0)/\delta. \qquad (1.14)$$

Из этого уравнения видно, что скорость катодного процесса максимальна, когда концентрация деполяризатора у поверхности катода будет равна нулю. В таких условиях достигается предельный диффузионный ток i_D:

$$i_D = DnFc_р/\delta. \qquad (1.15)$$

Если процесс протекает при большой скорости подвода кислорода и при небольших плотностях тока, т. е. если не достигается предельный диффузионный ток, то величина коррозионного тока, а следовательно, и скорость коррозии будут определяться перенапряжением ионизации кислорода на данном металле. В этом случае, когда скорость подвода кислорода к катоду ограниченна и значение тока близко к предельному диффузионному току, материал катодов и даже омическое сопротивление коррозионной пары не имеют существенного значения. Коррозионный ток определяется только площадью катодов и конфигурацией катодной поверхности [4].

Общая кривая катодной поляризации для случаев коррозии металлов в нейтральных, щелочных и кислых растворах имеет сложный вид (см. рис. 1.1) и слагается из трех участков, характеризующих ионизацию кислорода $\varphi_к{}^0 BC$, контроль процесса ионизацией и скоростью диффузии восстанавливающихся веществ $\varphi_к{}^0 PFSN$ и контроль процесса перенапряжением водорода $\varphi_{H_2} FSQG$.

Как только потенциал катода превысит значение потенциала водородного электрода в этом растворе, на нем начнется восстановление ионов водорода. Электроны, подводящиеся к катоду и не ассимилированные молекулами кислорода вследствие исчерпания всех возможностей диффузии, начнут ассимилироваться ионами водорода. Потенциал катода будет изменяться при этом в соответствии с закономерностями водородной деполяризации. На катоде будут параллельно протекать реакции восстановления ионов водорода и восстановления кислорода.

Электрохимическое восстановление катионов и кислородсодержащих анионов

Рассмотренные два типа электрохимической коррозии наиболее распространены. Чаще всего они накладываются друг на друга, т. е. процесс протекает со смешанной водородно-кислородной деполяризацией.

Помимо ионов водорода и растворенного в электролите молекулярного кислорода деполяризаторами могут быть и другие окислители, например высоковалентные ионы корродирующего металла

$$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}, \qquad Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe. \qquad (1.16)$$

Об окислительной способности катионов или анионов можно судить по величине окислительно-восстановительного потенциала. Чем более положительно значение потенциала, тем сильнее окислительные свойства раствора и, стало быть, сильнее должно проявляться их деполяризующее действие по отношению к катоду; однако последнее не всегда реализуется в связи с различным значением перенапряжения.

Для того чтобы решить вопрос о том, способны ли те или иные ионы высшей валентности быть катодными деполяризаторами, т. е. окислять металл, рассчитывают энергию Гиббса суммарной реакции.

Протекание процесса возможно при отрицательных значениях энергии Гиббса. Расчет энергии Гиббса для реакции восстановления ионов трехвалентного железа показал, что в кислой среде этот процесс будет протекать параллельно с восстановлением водорода.

Участие тех или иных анионов в процессе деполяризации определяется окислительно-восстановительным потенциалом и характером коррозионной среды. Для процессов коррозии представляют интерес реакции восстановления анионов:

	Окислительно-восстановительный потенциал при pH 0, В
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow N_2O_4 + 2H_2O$	+0,800
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow HNO_2 + H_2O$	+0,940
$NO_2^- + 7H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_3 + 2H_2O$	—0,733
$HNO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow NO + H_2O$	+1,000
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,230
$MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}$	+0,564
$MnO_4 + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow HClO_2 + H_2O$	+1,210
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,190
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2SO_4^{2-}$.	+2,010
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \longrightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	+1,900
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 6Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	+1,250

Сравнивая равновесные потенциалы этих реакций с потенциалами анодных реакций большинства активных металлов (магния, алюминия, цинка, железа), можно заключить, что восстановление неорганических анионов должно идти на них даже в отсутствие внешней поляризации. По данным работы [5], в нейтральных электролитах на твердых металлах неорганические анионы

CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и NO_2^- восстанавливаются с трудом. Это объясняется высоким перенапряжением, обусловленным, с одной стороны, специфическим строением и зарядом самих анионов и, с другой стороны, возникновением в присутствии этих анионов на металлах пассивирующих пленок, затрудняющих процесс восстановления.

Следует иметь в виду, что наличие катионов нескольких ступеней окисления, а также неорганических анионов, обладающих окислительными свойствами, чаще всего проявляется в кислых электролитах. В их присутствии скорость катодного процесса резко возрастает, что обусловливает ускорение процесса растворения металла. В нейтральных и щелочных растворах неорганические анионы, как правило, не восстанавливаются.

Анодное растворение металлов

К процессу анодного растворения металлов можно с достаточным основанием применить теорию замедленного разряда. Иными словами, можно допустить, что стадией, контролирующей общую скорость анодного процесса, является реакция ионизации металла. Следовательно, скорость анодного процесса можно выразить экспоненциальной зависимостью силы тока от потенциала:

$$i_a = K_{\text{exp}} (an\varphi_a F/RT), \qquad (1.17)$$

где K_{exp} — константа скорости анодной реакции; a — коэффициент переноса; n — число электронов, освобождающихся при переходе ион-атома металла в раствор; φ_a — потенциал анода; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; T — температура.

Как следует из уравнения, по мере смещения потенциала в сторону положительных значений скорость растворения металла должна расти. Если прологарифмировать это уравнение и подставить значение равновесного потенциала для анодного процесса, можно получить простое уравнение для расчета перенапряжения анодного процесса η_a:

$$\eta_a = a + b \lg i_a, \qquad (1.18)$$

где a и b — константы; i_a — плотность анодного тока.

Обобщенная анодная кривая для металла, способного переходить в пассивное состояние, схематично представлена на рис. 1.2. На этой кривой имеются характерные точки: $\varphi_a{}^0$ — равновесный потенциал анодной реакции в данном электролите; $\varphi_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал металла в данной среде (потенциал коррозии); $\varphi_{\text{п}}$ — потенциал пассивации; $\varphi_{\text{пп}}$ — потенциал полной пассивации; $i_{\text{пп}}$ — плотность тока пассивации; $i_{\text{к}}$ — плотность тока полной пассивации; $i_{\text{к}}$ — ток коррозии.

Вблизи потенциала пассивации $\varphi_{\text{п}}$ анодное растворение перестает подчиняться тафелевской зависимости: скорость реакции начинает резко падать, достигая ничтожно малых значений при потенциале полной пассивации $\varphi_{\text{пп}}$. При этом потенциале металл переходит в состояние, которое может характеризоваться как состояние повышенной стойкости металла, обусловленное торможением анодного процесса [4].

Аномальное поведение металлического электрода по сравнению с тем, которое можно было бы ожидать исходя из уравнения (1.17), обусловлено прямым или косвенным влиянием концентрационной поляризации или изменением химических свойств поверхности, затрудняющим переход катионов в раствор на границе металл — электролит. Резкое изменение скорости анодного растворения после достижения определенного потенциала обычно связывают с накоплением на поверхности электрода адсорбированного кислорода или химически связанных с металлом кислородных соединений. По мере смещения потенциала в сторону положительных значений степень покрытия кислородом все больше возрастает. При достижении определенного потенциала $\varphi_{\text{п}}$ электрод оказывается почти полностью покрытым оксидным слоем. Миграция катионов из металлической решетки в раствор через такой оксидный слой затрудняется,

Рис. 1.2. Анодная потенциостатическая кривая для металла, склонного переходить в пассивное состояние (обозначения см. в тексте)

и скорость анодного процесса снижается. Этот потенциал называют потенциалом пассивации. Начиная с некоторого потенциала $\varphi_{пп}$, получившего название потенциала полной пассивации, скорость анодного процесса ничтожно мала и практически перестает зависеть от потенциала. Полагают, что в этой области потенциалов меняется характер анодного процесса: реакция ионизации металла прекращается, и ток расходуется лишь на анодное образование пассивирующего оксида.

При наличии в электролите активирующих агентов, например хлорид-ионов, при определенном потенциале $\varphi_{пер}$ пассивное состояние нарушается, что ведет к ускорению анодного растворения. Объясняется это тем, что по мере смещения потенциала в сторону положительных значений усиливается адсорбция хлорид-ионов. Поскольку степень покрытия поверхности кислородом в местах, где имеются дефекты в структуре оксидной пленки, неодинакова, начинают преимущественно адсорбироваться хлорид-ионы, и вместо пассивирующего оксида образуется галогенид, обладающий хорошей растворимостью. Развивается питтинговая коррозия, которой особенно подвержены нержавеющие стали и другие легко пассивирующиеся металлы.

Изменение концентрации продуктов анодной реакции в растворе может косвенно оказывать влияние на пассивирование электрода. Поскольку растворимость солей ограниченна, чрезмерное накопление ионов металла в приэлектродном слое приводит к выделению солей на электроде, экранированию части поверхности и резкому усилению тока на свободной части поверхности, что облегчает пассивирование. Пассивность такого вида называется солевой.

Если допустить, что на электроде в пассивном состоянии продолжают параллельно протекать две электрохимические реакции — анодное растворение металла через оксидную пленку и электрохимическое окисление электрода кислородом, то независимость или слабую зависимость скорости анодного процесса от потенциала можно объяснить следующим образом.

По мере смещения потенциала в сторону положительных значений возрастает напряженность поля в оксиде, что обусловит увеличение скорости движения катионов через пленку (анодный ток). Однако одновременно интенсифицируется и реакция электрохимического окисления металла кислородом. При этом увеличивается и толщина пленки, что затрудняет выход катионов металла из решетки в электролит. В результате этих двух противоположно действующих факторов анодный ток слабо меняется с изменением потенциала или остается постоянным.

Существуют различные теории для объяснения пассивного состояния металлов. В настоящее время наиболее общепризнанными являются теории, объясняющие пассивное состояние на основе пленочного или адсорбционного механизма торможения анодного процесса растворения металлов.

В случае пассивности железа, хрома, никеля и кобальта в растворах окислителей типа азотной кислоты или в растворах серной кислоты и сульфатов при анодной поляризации на металлах существуют уже сформировавшиеся защитные плотные пленки, толщина которых соответствует одному или нескольким слоям кислорода. Наличие на поверхности тонкой пленки с высокой электронной, но низкой ионной проводимостью обусловливает избирательное торможение процесса аиодного растворения кислорода.

Коррозионное поведение металлов сильно зависит от состава электролита. Для стали агрессивными являются хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы. Например, непрерывное увеличение концентрации хлорид-ионов до 1 н. приводит к непрерывному увеличению скорости коррозии. В присутствии нитрат- и сульфат-

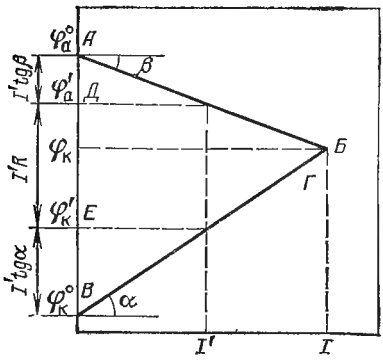


Рис. 1.3. Диаграмма коррозионного процесса:

АБ — анодная поляризационная кривая; *ВГ* — катодная поляризационная кривая; *АД* — падение потенциала вследствие анодной поляризации; *ДЕ* — омическое падение потенциала; *ЕВ* — падение потенциала вследствие катодной поляризации (обозначения см. в тексте)

ионов коррозия усиливается лишь при увеличении их концентрации до определенного предела, после чего коррозия ослабляется.

Следует отметить, что антикоррозионное действие анионов сильно зависит от потенциала. Так, например, гидроксильные ионы при отрицательных потенциалах способствуют растворению железа, а при положительных — пассивируют его; анионы (например, сульфат- и хлорид-ионы) при определенных потенциалах могут быть ингибиторами коррозии [6].

Контролирующий фактор

Скорость любого коррозионного процесса, протекающего по электрохимическому механизму, зависит от скорости двух сопряженных реакций — катодной и анодной. О скорости этих реакций обычно судят по изменению потенциала электрода при пропускании через него электрического тока, т. е. по коррозионной диаграмме, построенной для данного металла в выбранной среде (см. рис. 1.3). По наклону поляризационных кривых можно судить, какая из электродных реакций определяет суммарную скорость коррозионного процесса. По этим кривым можно рассчитать и относительную долю начальной разности потенциалов, которая теряется на сопротивлении. Эта величина является *контролирующим фактором*, или мерой контроля коррозионного процесса, данной электрохимической реакцией [4].

Исходя из приведенной на рис. 1.3 схематичной коррозионной диаграммы, выводится и основное уравнение коррозии:

$$I' = (\varphi_к^0 - \varphi_a^0)/(R + R_к + R_a), \qquad (1.19)$$

где I' — скорость коррозии, отвечающая данному омическому сопротивлению системы; $\varphi_к^0$ и φ_a^0 — начальные потенциалы соответственно катода и анода; $R_к$ и R_a — соответственно катодное и анодное поляризационное сопротивление.

Как видно из приведенного уравнения, скорость коррозионного процесса зависит от начальной разности потенциалов анодного и катодного процессов, от катодной и анодной поляризации и омического сопротивления.

В зависимости от того, какой электродной реакцией контролируется коррозионный процесс, коррозионные (рис. 1.4) диаграммы бывают трех видов. При катодном контроле (*а*) скорость коррозии контролируется преимущественно катодной реакцией; при анодном контроле (*б*) сила тока, а следова-

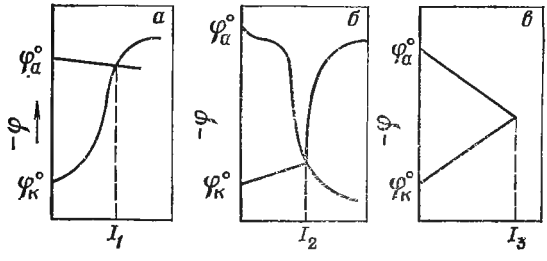


Рис. 1.4. Основные виды контроля коррозионных процессов:

а — катодный контроль; *б* — анодный контроль; *в* — смешанный контроль

тельно, и коррозия определяются преимущественно скоростью анодного процесса. Наиболее часто наблюдаются процессы коррозии, скорость которых определяется кинетикой обеих электродных реакций, т. е. катодной и анодной (*в*).

Преимущественный контроль скоростью катодной реакции характерен для коррозии металлов в кислых средах, в нейтральных электролитах и атмосферных условиях, а также для коррозии амфотерных металлов в щелочных средах. Контроль скоростью протекания анодной реакции характерен для металлов, способных переходить в пассивное состояние. Смешанный контроль — контроль скоростями обеих реакций — наиболее распространен в практике и встречается в различных условиях, например при коррозии алюминия в нейтральных электролитах.

Учитывая все сказанное выше, при выборе способа защиты необходимо прежде всего установить ступень, которая в основном тормозит коррозию в данных условиях.

Согласно классификации, предложенной Н. Д. Томашовым, при применении лакокрасочных покрытий с пассивирующим пигментом коррозионный процесс тормозится за счет увеличения степени анодного контроля. Некоторые изолирующие покрытия могут тормозить коррозию вследствие увеличения омического сопротивления (см. рис. 1.4, *в*).

Глава 2 УСКОРЕННЫЕ МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛОВ

Задачей лабораторных ускоренных испытаний является получение в возможно более короткий срок результатов, позволяющих оценивать коррозионное поведение материалов в условиях эксплуатации. Ниже будут рассмотрены основные методы испытания, при которых воспроизводятся условия эксплуатации изделий в атмосфере и электролитах.

Выбор метода испытания

Для правильного выбора метода испытания следует исходить из следующих правил [1, 7].

1. Для получения надежных результатов испытаний необходимо, чтобы ускорение коррозионного процесса не было вызвано изменением его механизма.

2. При выборе метода испытания нужно учитывать состав и свойства коррозионной среды, в которой будет эксплуатироваться изделие.

Так, например, промышленная атмосфера характеризуется наличием в воздухе диоксида серы, который, растворяясь в тонких слоях электролита, изменяет характер течения катодного процесса.

Морская атмосфера содержит частицы хлорида натрия, влияющих в основном на течение анодного процесса. Известно, что многие лакокрасочные покрытия, обладающие высокими защитными свойствами в морской воде, оказываются неустойчивыми в речной воде. Исходя из этого, изделия, предназначенные для эксплуатации в морской (или речной) воде, нельзя испытывать в одном и том же электролите.

В том случае, когда изделия, имеющие защитные покрытия, при эксплуатации подвергаются действию ультрафиолетовых лучей, во время испытаний необходимо предусмотреть возможность имитации этих условий.

3. При выборе метода испытания необходимо учитывать условия эксплуатации изделия. Протекание процессов коррозии в атмосферных условиях, характеризующихся сильными перепадами температуры, вызывающими периодическую конденсацию влаги, по своей природе отличается от тех, которые развиваются, например, на конструкциях, подвергающихся периодическому

смачиванию брызгами морской или речной воды. Поэтому, подбирая стали для свай оснований морских нефтепромысловых сооружений, необходимо исходить из того, что наибольшей коррозии сваи подвергаются в зоне периодического смачивания, а часть свай, находящаяся в морской воде, корродирует медленнее, следовательно, испытания следует проводить при периодическом смачивании методом переменного погружения. Сплавы для конструкций и приборов, подвергающихся периодическому нагреву и охлаждению во влажной воздушной атмосфере, необходимо испытывать конденсационными методами.

4. Методы испытаний следует разрабатывать и выбирать для каждой группы сплавов в отдельности. Так, для магниевых сплавов испытания проводятся по ГОСТ 9.020.74 при погружении в 3%-ный раствор хлорида натрия или во влажной камере. Для алюминиевых сплавов рекомендуются испытания при полном погружении в 3%-ный раствор хлорида натрия, содержащий 0,1% пероксида водорода, и при переменном погружении в 3%-ный раствор хлорида натрия, или в камере соляного тумана, либо в влажной камере при повышенной температуре и периодической конденсации влаги.

Следует учитывать, что нет единого метода испытания для всех сплавов, так как процесс коррозии различных металлов в данной коррозионной среде при определенном методе испытания, протекает с различной скоростью. Так, например, железо и его сплавы, а также сплавы алюминия с медью весьма чувствительны к периодическому смачиванию электролитами. Коррозия же кадмия и чистого алюминия при этом виде испытания ускоряется в меньшей степени.

5. При оценке коррозионной стойкости сплавов и средств противокоррозионной защиты важно также правильно выбрать показатель коррозии. Оценка коррозии по потере массы металла удовлетворительно отражает поведение стали, меди, цинка, но для таких сплавов, как алюминиевые, магниевые и нержавеющие стали, для оценки должен быть выбран другой показатель.

Определение защитных свойств металлических покрытий по изменению массы металла почти никогда не дает удовлетворительных результатов. Более целесообразно в качестве показателя выбирать изменение их толщины, времени до появления первых коррозионных поражений и площади, подвергшейся коррозии. Обычно в качестве показателя выбирают время, за которое 50% поверхности подверглось коррозии.

6. При выборе метода ускорения коррозионного процесса необходимо учитывать контролирующий фактор. Скорость любого коррозионного процесса, протекающего по электрохимическому механизму, зависит от коррозии течения двух сопряженных электрохимических реакций. Чаще всего одна из этих реакций замедленна, и именно она определяет скорость коррозионного процесса, т. е. является контролирующей.

Общее правило, которым следует руководствоваться при выборе метода ускоренного испытания, состоит в том, что необходимо влиять на тот фактор, который является контролирующим.

Например, в тех случаях, когда скорость коррозионного процесса определяется сопротивлением электролита, т. е. омическим падением потенциала, можно ускорить испытания, увеличивая электропроводность среды.

7. Выбранные методы и режимы испытания должны обеспечивать условия протекания коррозионного процесса с большой скоростью в течение почти всего испытания.

Существует несколько способов повышения скорости коррозии. Применительно к атмосферной коррозии или случаям периодического смачивания электролитом металла наиболее простым является увеличение продолжительности контакта металлической поверхности с электролитом. Поскольку в атмосферных условиях продолжительность воздействия электролита на металл ограниченна, при ее увеличении сокращается продолжительность испытания. В атмосферных условиях процесс контролируется скоростью кислородной деполяризации, и испытания необходимо проводить таким образом, чтобы металл подвергался возможно более длительному воздействию тонкого слоя электролита, но при этом толщину пленки не следует уменьшать бесконечно, так как в очень тонких слоях наряду с облегчением протекания катодной реакции может замедлиться анодная реакция.

8. При испытаниях для ускорения электрохимической реакции, обусловливающей протекание коррозионного процесса, целесообразно вводить агрессивные компоненты или деполяризаторы. Если испытания проводятся в электролите, обычно вводят пероксид водорода или другие деполяризаторы. При испытаниях, имитирующих атмосферные условия, можно вводить агрессивные компоненты, которые обычно присутствуют в данной атмосфере. Например, при испытаниях изделий, предназначенных для эксплуатации в морской атмосфере, в камеру вводят частички хлорида натрия в виде аэрозоля или тумана. Для имитации промышленной атмосферы вводят диоксид серы.

9. При использовании температурного фактора как средства повышения скорости коррозии при испытании необходимо учитывать характер протекающего процесса. Известно, что скорость электродных реакций с повышением температуры повышается, но одновременно температура влияет и на ряд других факторов — растворимость кислорода, свойства защитных пленок на металлах и т. п. Необходимо иметь в виду, что при повышении температуры скорость кислородной деполяризации возрастает лишь до определенного предела (около 60 °С). При дальнейшем повышении температуры резко уменьшается растворимость кислорода, что приводит к снижению скорости коррозии.

Для процессов, протекающих с водородной деполяризацией (кислые электролиты), таких ограничений нет — температуру можно повышать вплоть до температуры кипения.

10. При испытаниях не следует чрезмерно ускорять процессы коррозии, так как сильное сокращение продолжительности испытания за счет чрезмерной агрессивности среды часто приводит к изменению характера образующихся продуктов коррозии и их распределения по поверхности; изменяются также защитные свойства пленок и интенсивность коррозии. Для металлов и сплавов, мало различающихся по коррозионной стойкости, продолжительность испытания следует выбирать с учетом этого фактора.

При лабораториых испытаниях можно получить лишь сравнительные данные. Поэтому при ускоренных испытаниях новых сплавов и средств защиты целесообразно одновременно испытывать сплавы или покрытия, о коррозионной стойкости которых уже имеются надежные данные. В каждой отрасли промышленности результаты ускоренных испытаний должны сопоставляться с данными по эксплуатации изделий, что дает возможность определить коэффициенты для пересчета и соответственно прогнозировать коррозионную стойкость материалов при эксплуатации.

Для каждого метода ускоренных испытаний важен выбор наиболее подходящего метода оценки коррозионной стойкости.

Показатели коррозии

Наиболее распространенными показателями коррозии при оценке коррозионной стойкости металлов являются следующие:

изменение массы образцов;

глубина коррозионных поражений;

время до появления первого коррозионного поражения или число очагов коррозии, появляющихся за определенное время испытания, либо время, необходимое для появления коррозии на определенной части поверхности (10 или 50%);

изменение отражательной способности поверхности металла;

изменение электрического сопротивления металла.

Определение изменения массы образцов является простым и наиболее надежным методом, так как непосредственно указывает на количество металла, разрушенного коррозией. Этот метод (ГОСТ 17322—71) используют в случаях, когда коррозия носит более или менее равномерный характер, например при коррозии в кислотах, при коррозии малоуглеродистой стали и меди в атмосферных условиях.

Таблица 2.1. Составы электролитов для удаления продуктов коррозии [1, 7]

Металл (сплавы)	Электролит	Режим
Электрохимическая очистка (катодная обработка)		
Железо, сталь, чугун	10%-ный раствор цитрата аммония	Плотность тока 1,1 А/дм^2
	8—10%-ный раствор гидроксида натрия	Плотность тока 1,6 А/дм^2; 20 °С; 20 мин
	5%-ный раствор серной кислоты, содержащий 0,5 г/л тиокарбамида, уротропина, хинолиина или других ингибиторов	Плотность тока 20 А/дм^2; 75 °С; 3—5 мин
Химическая очистка		
	10%-ный раствор тартрата аммоиия+6% аммиачной воды	25—70 °С
	10%-ный раствор серной кислоты+0,5% тиокарбамида или 1,0% формалина	20 °С
	5%-ный раствор гидроксида натрия+цинк (гранулированный или стружка)	80—90 °С; 30—40 мин
Медь и медные сплавы	5%-ный раствор серной кислоты	10—20 °С; промывка в воде после обработки
	5%-ный раствор серной кислоты+0,25% бензотриазола++100 г/л гидросульфата иатрия	20 °С
Никель и никелевые сплавы	10—18%-ный раствор серной кислоты	Погружение на 2—3 мин; очистка под водой щеткой
Алюминий и алюминиевые сплавы	5%-ный раствор азотной кислоты	10—15 °С
	20 г оксида хрома(VI)++35 мл 85%-ной фосфорной кислоты*	95—98 °С; 10—30 мин
	20%-ный раствор фосфорной кислоты+8% оксида хрома(VI)	20 °С; 15—30 мин
Олово и оловянные сплавы	5%-ный раствор соляиой кислоты	20 °С
	15%-ный раствор ортофосфата натрия	20 °С
Свииец и свинцовые сплавы	Насыщенный раствор ацетата аммоиия	20 °С
Цинк и цинковые сплавы	10%-ный раствор хлорида аммония	70 °С; 2,5—5 мин
	5%-ный раствор оксида хрома(VI)+1% нитрата серебра	Кипячение в течеиие 15—20 мин
Магний и магниевые сплавы	200 г/л оксида хрома(VI)++10 г/л нитрата серебра**	18—25 °С
	200 г/л оксида хрома(VI)++10 г/л нитрата серебра++20 г/л нитрата бария**	18—25 °С

Продолжение табл. 2.1

Металл (сплавы)	Электролит	Режим
Нержавеющие стали	10%-ная лимонная кислота	60 °С
	5%-ный раствор серной кислоты+0,25% уротропина	60 °С
	Механическая очистка	
Железо, сталь, чугун	Паста (200 г оксида магния в 1 л веретенного масла)	Протирание
	Паста (200 г венской извести в 1 л веретенного масла)	»
	Паста (200 г оксида хрома (III) в 1 л веретенного масла)	»

* ГОСТ 9.017.74.
** ГОСТ 9.020.74.

Коррозионные потери массы образца Δm вычисляют по формуле

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/S, \qquad (2.1)$$

где m_0 — первоначальная масса образца, г; m_1 — масса образца после удаления продуктов коррозии, г; S — поверхность образца, м^2 (см^2).

Скорость коррозии K [г/(м^2·ч)] вычисляют по формуле

$$K = (m_0 - m_1)/(S\tau), \qquad (2.2)$$

где τ — время испытания.

При определении коррозии по этому показателю необходимо тщательно удалять продукты коррозии механическим способом — щеткой или шпателем. В том случае, когда продукты коррозии механически удаляются с трудом, используют электролиты, растворяющие продукты коррозии, но не реагирующие с металлом. В табл. 2.1 приведены составы электролитов, чаще всего применяемых для удаления продуктов коррозии.

При использовании электролита необходимо убедиться, что в нем не растворяется основной металл. Для этого проводят контрольный опыт. Если в выбранном электролите потеря массы образца, не подвергавшегося коррозии, не превышает 3—5% от общих потерь от коррозии, его можно использовать.

При определении потери массы металла необходимо учитывать также площадь прокорродировавшего металла. При точных определениях эту площадь измеряют зарисовкой на кальке, накладываемой на образец, или планиметрированием.

В случаях, когда коррозия носит неравномерный характер, вводится «индекс неравномерности», представляющий собой отношение всей площади образца к площади, подвергшейся коррозии.

В некоторых случаях коррозию можно определять по увеличению массы образца. Этим методом можно пользоваться лишь в тех случаях, когда продукты коррозии прочно сцеплены с поверхностью металла и не будут осыпаться.

Этим методом можно лишь приближенно оценить коррозию, так как для определения истинной коррозии необходимо знать состав продуктов коррозии, что не всегда возможно.

Для удобства расчетов коррозию иногда выражают толщиной слоя разрушенного металла — проницаемостью.

Пересчет потери массы металла на проницаемость $П$ (мм/год) может быть проведен по формуле

$$П = K \cdot 10^{-3}/\rho, \qquad (2.3)$$

где K — скорость коррозии, в г/(м^2·год); ρ — плотность металла, г/см^3.

При исследовании коррозии, а также при массовых испытаниях необходимо учитывать не только коррозионные потери, но и характер разрушения. Иногда при незначительных коррозионных поражениях может наблюдаться расслаивание и растрескивание (последнее — в конструкциях, находящихся в напряженном состоянии). Поэтому определение потери массы должно быть дополнено микроскопическим исследованием состояния поверхности с продуктами коррозии, а также после их удаления.

Межкристаллитная коррозия, трещины, а также незначительное расслаивание лучше всего проявляются на поперечных шлифах.

Определение глубины проникновения коррозии. В том случае, когда коррозия носит сильнонеравномерный характер (что наблюдается на алюминиевых сплавах, низколегированных и нержавеющих сталях), показатель изменения массы металла должен быть дополнен показателем, характеризующим истинную глубину проникновения коррозии (ГОСТ 13819—68 с дополнением № 1 от 1981 г.).

Для измерения глубины коррозии используют различные приборы. Наиболее точные измерения получают при применении оптических приборов. Глубина коррозионного поражения может быть определена с помощью обычного микроскопа методом фокусирования оптической схемы сначала на плоскость, совпадающую с верхним очагом поражения, а затем — на плоскость дна очага. По разности отсчетов на микроскопическом винте судят о глубине коррозии. Для определения глубины коррозии может применяться также двойной микроскоп Линника или оптико-механические профилографы, например профилограф типа ИЗП-18. Преимуществами профилографа являются возможность измерения очага коррозии и получение в увеличенном масштабе фотографической записи микрогеометрии поверхности образца. По профилограмме можно судить не только о глубине, но и форме образующихся коррозионных поражений.

При определении глубины коррозионных поражений встречаются трудности. Так, при наличии большого числа питтингов, глубину которых измерить практически невозможно, произвольный выбор определенного их количества может привести к ошибкам. В таком случае рекомендуется делить образец на определенное число квадратов и измерять глубину питтингов, которые находятся на пересечении линий, образующих квадраты, т. е. в узлах. По общему числу измерений определяют среднюю глубину коррозии. Кроме того, необходимо определить глубину самых больших питтингов на поверхности металла.

Для сплавов, склонных к питтинговой коррозии, важной характеристикой коррозии является коэффициент питтингообразования — отношение средней глубины всех питтингов к условной глубине, вычисленной по потере массы при допущении, что коррозия носит равномерный характер. Если коэффициент питтингообразования равен 50 или 100, это означает, что глубина проникновения коррозии в отдельных точках в 50—100 раз больше по сравнению со средними разрушениями, вычисленными по потере массы металла. Коэффициент питтингообразования зависит как от общей коррозионной стойкости сплава, так и от склонности к точечной коррозии.

Таким образом, для определения коррозионного поведения металлов, подверженных питтинговой коррозии, следует использовать следующие показатели: среднюю глубину коррозионных поражений, вычисленную по потере массы металла; среднюю и максимальную глубину поражений, а также коэффициент питтингообразования и показатель интенсивности распространения питтингов по поверхности (%).

Определение коррозионной стойкости по времени до появления первого коррозионного поражения или по времени до распространения коррозии на определенной части образца. Этим методом можно определить не скорость коррозии, а лишь вероятность ее возникновения. Он применим лишь в тех случаях, когда очаг ясно выделяется на фоне неизменившейся поверхности, например при коррозии стали, алюминиевых сплавов или нержавеющих сталей. Ввиду простоты он широко применяется на предприятиях.

Необходимо иметь в виду, что время до появления первого коррозионного поражения не может однозначно характеризовать коррозионную стойкость из-

за возможных случайностей [1]. Правильнее определять число центров коррозии, появляющихся во времени.

При определении коррозионной стойкости по площади, подвергшейся коррозии, вводят показатель в виде баллов, каждый из которых соответствует определенной площади. Для оценки, например, защитной способности ингибиторов по ГОСТ 13819—68 применяют десятибалльную шкалу.

Определение коррозии по изменению электрического сопротивления образцов применяют, если в процессе коррозии наблюдаются изменения сечения образцов или происходят изменения в самом материале за счет образования трещин, расслоения или межкристаллитной коррозии.

Наибольшую чувствительность метод имеет при применении образцов тонкого сечения (проволока, тонкий лист). По данным [8], для исследования брали образцы из напыленных в вакууме тонких слоев металла, сопротивление которых регистрировалось мостом постоянного тока.

При измерении сопротивления важно обеспечить надежный контакт с образцом, который создают обычно пайкой или плотным клеммовым соединением; места контактов должны быть надежно изолированы от коррозионной среды.

Стойкость материала к коррозии можно характеризовать, вычисляя не глубину проникновения коррозии, а относительное изменение сопротивления K_w по формуле

$$K_w = (R_1 - R_0)/R_0, \qquad (2.4)$$

где R_1 и R_0 — соответственно сопротивление образца после и до коррозии.

Этот метод используют для определения главным образом химической стойкости покрытий в кислотах.

Определение коррозии по изменению отражательной способности поверхности металла используется при изучении начальных стадий коррозии или процессов, протекающих с малой скоростью. По изменению отражательной способности можно косвенно судить о стойкости металла в данной атмосфере. Этим методом нельзя определить абсолютные скорости коррозии, но он используется для сравнения стойкости к коррозии различных металлов и покрытий. Метод применим для исследования декоративных покрытий, нержавеющих сталей, а также для определения эффективности защитного действия ингибиторов от атмосферной коррозии (ГОСТ 9.014—74).

По этому методу о начальных стадиях коррозии (потускнению) судят по относительному коэффициенту отражения $K_{отр}$, вычисленному по формуле

$$K_{отр} = (F_1/F_2) \cdot 100, \qquad (2.5)$$

где F_1, F_2 — сила фототока металлического образца соответственно после испытания и эталонного образца, мкА.

Для определения силы фототока используют фотоэлектрические блескомеры (например, ВЗ-65).

Следует отметить, что оценивать коррозию по отражательной способности можно лишь в том случае, когда на поверхности металла нет коррозионных поражений. Этот метод является наиболее предпочтительным для приборов и конструкций, отражательная способность которых является важнейшей характеристикой (прожекторы, рефлекторы, отражатели фонарей и др.).

При ускоренных испытаниях с применением этого метода коррозионными средами являются влажная атмосфера (с конденсацией и без конденсации влаги), а также атмосфера соляного тумана.

Такие показатели разрушения металла в процессе коррозии, как количество выделившегося водорода или поглощенного кислорода, количество металла, перешедшего в раствор, здесь рассматриваться не будут. Описание определения этих показателей можно найти в литературе [1, 7].

Испытания при полном погружении в электролиты

Ускоренные испытания металлов обычно классифицируют по условиям их проведения. Наиболее распространенными из них являются испытания при полном и периодическом погружении в электролиты, а также испытания, воспроизводящие атмосферные условия.

При коррозии металлов в кислых электролитах процесс контролируется скоростью водородной деполяризации. Этим же процессом контролируется коррозия металлов с амфотерными свойствами в щелочах и частично — магния и его сплавов — в нейтральных электролитах.

В нейтральных электролитах коррозия большинства металлов контролируется скоростью кислородной деполяризации.

При контроле процесса коррозии металлов по скорости водородной деполяризации увеличение скорости коррозии может быть достигнуто повышением концентрации водородных ионов, смещающих потенциал водородного электрода в положительную сторону и уменьшающих перенапряжение водорода в концентрированных растворах сильных кислот. Этим методом следует пользоваться только в том случае, когда металл находится в активном состоянии. Для железа, например, концентрацию соляной кислоты можно увеличивать беспредельно, концентрацию серной кислоты — лишь до 50—55, азотной кислоты — до 30—35%.

Для увеличения скорости водородной деполяризации вводят также анионы, которые, внедряясь в двойной электрический слой, увеличивают скорость катодного процесса. Не менее эффективны методы снижения перенапряжения водорода, а также повышения температуры электролита. Для металлов, характеризующихся высоким перенапряжением водорода, повышение температуры на 1 град приводит к снижению перенапряжения в среднем на 2—4 мВ. Хотя подвижность ионов водорода велика и их концентрация в кислых растворах достаточна для того, чтобы не наступала концентрационная поляризация, в неразмешиваемых электролитах со временем может наблюдаться торможение процесса вследствие затруднения отвода продуктов растворения металлов. В этом случае для увеличения скорости коррозионного процесса применяют перемешивание электролита.

Таким образом, при ускоренных испытаниях в кислых электролитах рекомендуется ускорять процесс за счет увеличения концентрации кислоты, снижения перенапряжения водорода, повышения температуры и усиления размешивания электролита. Для того чтобы иметь представление, в какой области pH целесообразно изменять кислотность и на сколько изменится при этом скорость коррозии того или иного металла, необходимо учитывать зависимость скорости коррозии металла от pH [7].

Для процессов коррозии, протекающих с кислородной деполяризацией, при выборе метода ускоренного испытания следует учитывать целый ряд усложняющих обстоятельств. Растворимость кислорода в нейтральных электролитах ограниченна (в чистой воде при 20 °С она составляет 8—9 мг/л), поэтому, если вести испытания в неразмешиваемых электролитах, довольно быстро наступает концентрационная поляризация по кислороду, и процесс сильно замедляется. Для предотвращения этого ускоренные испытания в нейтральных электролитах необходимо проводить в движущихся жидкостях. Этого достигают как путем вращения образцов, так и путем движения жидкости относительно образцов. Оба приема способствуют увеличению поступления кислорода к поверхности металла и тем самым ускорению катодного процесса.

При проведении таких испытаний пользуются приборами с вращающимися образцами. При выборе частоты вращения образцов или движения электролита следует учитывать, что при увеличении доставки кислорода не только повышается скорость катодного процесса, но и в определенных условиях может тормозиться анодный процесс, что приведет к обратному результату, т. е. к замедлению коррозии.

В морской воде, где концентрация ионов хлора велика, скорость коррозии с увеличением скорости движения будет непрерывно увеличиваться вплоть до величины 6—7 м/с, поскольку даже увеличение доставки кислорода к металлу в этих условиях не может привести к пассивности металла.

Увеличить доставку кислорода к металлу можно не только размешиванием, но и введением дополнительных деполяризаторов, например пероксида водорода, который может восстанавливаться и, кроме того, при разложении которого увеличивается концентрация кислорода на поверхности металла. При ускоренных испытаниях в морской воде или 3%-ном растворе хлорида натрия добавляют 0,1% пероксида водорода.

Кроме пероксида водорода для ускорения катодного процесса можно использовать и другие катодные деполяризаторы: диоксид серы, атомный хлор, металлические катионы, существующие в нескольких степенях окисления (Fe^{3+}, Cr^{6+}), а также кислородсодержащие анионы. Применение кислородсодержащих анионов особенно целесообразно, если они присутствуют в электролите, в котором будет эксплуатироваться изделие.

Другим важным фактором, способствующим ускорению коррозионных процессов, является повышение температуры испытания. Необходимо учитывать, что при повышении температуры может изменяться характер образующихся продуктов коррозии, что иногда обусловливает замедление процесса. Так, например, уменьшение скорости коррозии наблюдается при коррозии железа в нейтральном электролите при 70—80 °С, что обусловлено резким уменьшением концентрации кислорода в электролите при повышении температуры. Если известна зависимость скорости коррозии от температуры в данном электролите, температуру ускоренных испытаний следует выбирать на восходящей ветви кривой.

Рассмотрим закономерности, которые характерны для процессов коррозии, контролируемых скоростью анодного растворения, и пути увеличения скорости этого процесса при ускоренных испытаниях.

Из схематической анодной кривой, представленной на рис. 1.2, видно, что испытания нужно вести таким образом, чтобы потенциал металла находился в области активного растворения (*АБ*) и по возможности был смещен в сторону положительных значений от стационарного, но не выходил за пределы потенциала пассивации ($\varphi_п$). Это достигается введением в электролит окислителей в определенных концентрациях, а также увеличением подвода кислорода. Сместить потенциал можно и путем анодной поляризации, но поляризация не должна быть большой, а потенциал следует поддерживать на уровне более отрицательном, чем уровень потенциала пассивации.

При увеличении тока анодного растворения во избежание пассивации следует применять перемешивание, которое будет способствовать отводу продуктов анодной реакции от поверхности испытуемых образцов.

Коррозионный процесс можно ускорить также путем изменения состава раствора, учитывая при этом специфическое действие анионов по отношению к различным металлам. Например, ионы SO_4^{2-} действуют на железо почти так же, как хлорид-ионы. В то же время сульфат-ионы не ускоряют коррозии алюминия и нержавеющей стали. Добавка сульфата в хлоридный раствор оказывает пассивирующее действие и при определенном соотношении способна полностью подавить действие хлорид-иона [3]. Поэтому при испытании нержавеющих сталей и алюминия нужно применять растворы хлорида натрия. Медные сплавы, наоборот, очень чувствительны к сульфат-ионам, так как растворимость сульфатов меди выше растворимости хлоридов. При испытаниях низколегированных и малоуглеродистых сталей допустимо применение электролитов, содержащих смесь сульфатов и хлоридов.

При выборе электролитов для испытания следует всегда учитывать и состав среды, в которой будет работать изделие, и увеличивать концентрацию того компонента, который для данного материала является наиболее агрессивным, поскольку многие металлы эксплуатируются в морской воде с большим содержанием хлоридов, при ускоренных испытаниях чаще всего применяют растворы хлорида натрия, концентрацию которого выбирают, исходя из общего содержания хлоридов в морской воде. Обычно применяют 3%-ный раствор хлорида натрия.

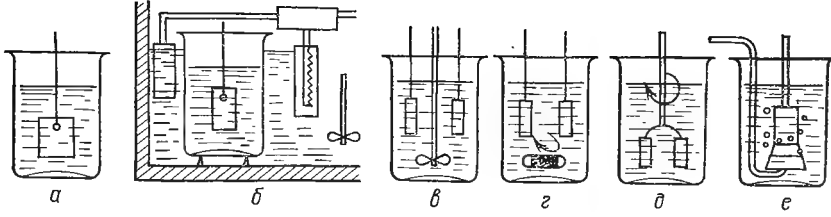


Рис. 2.1. Способы испытания металлических образцов при погружении в электролиты:
а — в комнатных условиях; *б* — термостатирование; *в, г* — перемешивание мешалкой; *д* — вращение образцов; *е* — пропускание воздуха

В речных водах с низкой концентрацией хлоридов содержание сульфатов относительно высоко, поэтому при лабораторных испытаниях для имитации этих условий применяют раствор, содержащий 30 мг/л хлорида натрия и 70 мг/л сульфата натрия.

В случае, когда коррозию определяют как анодный, так и катодный процессы, при ускоренных испытаниях применяют комбинированные методы — с ускорением этих двух электрохимических реакций. К таким методам можно отнести испытания в растворах хлорида натрия, содержащих 0,1% H_2O_2.

Введение в растворы кислот хлорида натрия в небольших количествах также будет способствовать увеличению скорости коррозии металлов, находящихся в пассивном состоянии.

Ниже приведены составы электролитов, применяющихся при ускоренных испытаниях металлов при погружении:

Сплавы	Электролиты
Малоуглеродистые стали	Искусственная морская вода 3%-ный раствор NaCl Раствор с содержанием 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na_2SO_4
Алюминиевые сплавы	3%-ный раствор NaCl+0,1% H_2O_2* Искусственная морская вода Раствор с содержанием 30 мг/л NaCl и 70 мг/л Na_2SO_4
Магниевые сплавы	3%-ный раствор NaCl** 0,001%-ный раствор NaCl**
Медные сплавы	Искусственная морская вода 3%-ный раствор NaCl
Цинк и цинковые сплавы	3%-ный раствор NaCl
Нержавеющие стали	Растворы кислот с добавками NaCl 3%-ный раствор NaCl

* ГОСТ 9.017—74.
** ГОСТ 9.020—74.

Способы аппаратурного оформления испытаний при полном погружении металла в раствор зависят от того, проводятся испытания в спокойном или в размешиваемом электролите. Самые простые способы испытания в открытом сосуде представлены на рис. 2.1.

При проведении испытаний в условиях размешивания электролита в сосуд с образцами помещают стеклянную мешалку или размешивают электролит

электромагнитной мешалкой (рис. 2.1, *в* и *д*). Электролит можно перемешивать и путем пропускания потока воздуха под давлением (рис. 2.1, *е*).

При испытаниях материалов, предназначенных для трубопроводов, лабораторные испытания проводят на специальных установках, в которых предусмотрена циркуляция жидкости.

Испытания при периодическом смачивании электролитами

Метод периодического погружения в электролит применяется не только для испытания изделий, используемых в судостроении или гидротехнических сооружениях, но и для изделий, работающих в атмосферных условиях. Поскольку при этом виде испытаний коррозионный процесс бо́льшую часть времени протекает в тонком слое электролита, скорость коррозии металлов, у которых контролирующим является катодный процесс, значительно возрастает.

При ускоренных испытаниях периодическое смачивание (более частое, чем в естественных условиях) осуществляется погружением в электролит или периодическим обрызгиванием или обливом образцов электролитом.

Периодическое возобновление на металле тонкого слоя электролита создает условия для облегченного доступа кислорода не только из-за малой толщины пленки электролита, но и за счет ее постоянного обновления при смачивании. Необходимо создание таких условий, чтобы образовавшаяся тонкая пленка электролита на металле в период между повторными смачиваниями испарялась. Обычно хорошие результаты получаются тогда, когда 15—20% всего времени образцы находятся погруженными в электролит и 80—85% времени корродируют на воздухе в тонкой пленке электролита. В течение суток пленку следует несколько раз возобновлять.

На рис. 2.2 приведены экспериментальные данные, характеризующие влияние периодического смачивания 0,5 н. раствором NaCl на скорость коррозии некоторых металлов [7]. Из приведенных данных видно, что больше всего скорость коррозии в этих условиях возрастает у стали, чугуна и цинка; для дуралюминия также наблюдается некоторое увеличение скорости коррозии. Применение периодического смачивания по режиму 10 мин в электролите и 50 мин на воздухе для алюминиевых и магниевых сплавов является стандартным испытанием.

Коррозию при периодическом смачивании можно усилить повышением температуры электролита, причем зависимости скорости коррозии от температуры такие же, как и при полном погружении в раствор. Для нейтральных электролитов наибольшее увеличение скорости коррозии наблюдается в интервале 20—40 °С.

При ускоренных испытаниях большое значение имеет частота смачивания. Например, для малоуглеродистой стали наибольшее увеличение скорости коррозии наблюдается при смачивании один раз в час. Такой режим смачивания обеспечивает протекание электрохимических реакций с максимальной скоростью.

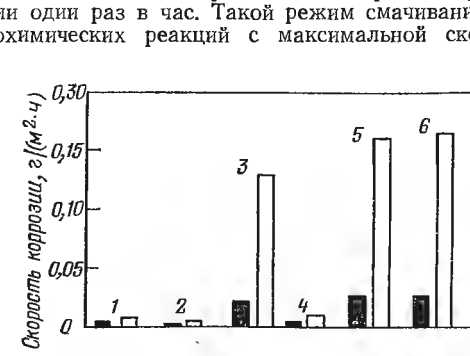


Рис. 2.2. Влияние периодического смачивания 0,5 н. раствором NaCl на скорость коррозии металлов:

1 — сплав Д-16; *2* — алюминий; *3* — цинк; *4* — кадмий; *5* — Ст. 3; *6* — чугун:

■ — погружение в электролит; □ — смачивание 4 раза в сутки (продолжительность испытания 3 мес.)

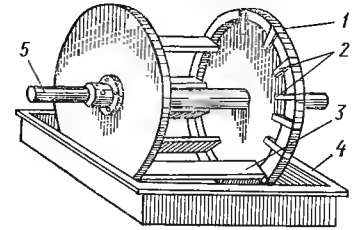


Рис. 2.3. Аппарат для ускоренных испытаний металлов при периодическом погружении в электролит:

1 — вращающийся диск; *2* — прорези для крепления образцов; *3* — образец; *4* — ванна для электролита; *5* — вращающийся вал

Периодическое смачивание способствует повышению скорости коррозии при смачивании как концентрированными, так и разбавленными растворами.

Для испытаний с периодическим смачиванием материалов применяются такие же растворы, как и при погружении в электролит.

Для проведения испытаний в условиях периодического погружения образцов в электролит применяют аппараты из инертного материала (рис. 2.3). Частота вращения дисков, на которых в радиальных прорезях укрепляются образцы, выбирается с таким расчетом, чтобы осуществлялся выбранный режим смачивания.

В том случае, когда при испытании проводится периодическое обрызгивание электролитами, это воспроизводит условия береговых районов, где конструкции находятся в непосредственной близости от моря или реки и подвергаются систематическому воздействию брызг электролитов, а также условия работы оборудования на палубах судов.

Периодическое обрызгивание, так же как и периодическое смачивание, способствует ускорению процесса коррозии, особенно в том случае, когда электролит содержит хлорид-ионы. Ускорение создается за счет создания на поверхности металла тонкой пленки электролита, в которой катодный процесс развивается более интенсивно. Этот способ отличается от периодического погружения в электролиты только тем, что здесь не обеспечиваются условия для смывания продуктов коррозии и они более прочно связаны с металлом. Кроме того, в продуктах коррозии накапливаются соли, содержащиеся в электролитах.

Обрызгивание применяют как самостоятельный вид испытания и как дополнение к атмосферным испытаниям в условиях конденсации.

В некоторых случаях, когда воспроизводятся условия с обильными дождями, вместо обрызгивания образцы периодически помещают под душ.

Испытания, имитирующие атмосферные условия

Скорость коррозии металлов в атмосферных условиях определяется влажностью воздуха, содержанием в нем загрязнений (газы, частички соли) и продолжительностью пребывания пленки влаги на поверхности металлов [4]. Конденсируясь или адсорбируясь на поверхности металла, вода образует тонкий слой электролита, в котором благодаря усиленному доступу кислорода создаются благоприятные условия для протекания катодного процесса.

Экспериментально установлено, что при коррозии металлов в атмосферных условиях наблюдаются два вида критической влажности — первичная и вторичная. Первая соответствует адсорбции такого количества влаги, которого достаточно для того, чтобы коррозия шла с заметной скоростью. Вторая критическая влажность соответствует моменту, когда за счет коррозионного процесса, протекающего с малой скоростью, накапливаются продукты коррозии, в присутствии которых конденсация влаги начинается уже при малой относительной влажности (60—70%). При наличии в атмосфере загрязнений критическая влажность заметно снижается, и металлы начинают корродировать с заметной скоростью при меньшей относительной влажности атмосферы.

При ускоренных испытаниях максимальное повышение скорости коррозии наблюдается в том случае, когда относительная влажность воздуха будет

выше критической. Испытания лучше всего проводить в условиях, когда возможна значительная адсорбция водяных паров на металле с продолжительным их удержанием на поверхности. Эти условия создаются в том случае, когда относительная влажность воздуха близка к состоянию полного насыщения (т. е. к 100%).

Для большинства режимов ускоренных испытаний металлов по определению их стойкости в атмосферных условиях предусмотрено пребывание образцов при 95—100%-ной относительной влажности, в том числе и в стандартных испытаниях.

Необходимую влажность в камерах или аппаратах для ускоренных испытаний создают путем смешения определенных количеств сухого чистого воздуха и водяного пара в предварительно эвакуированном пространстве; пропусканием воздуха через столб воды определенной высоты; помещением в камеру или сосуд, в которых проводят испытания, растворов, поддерживающих определенную влажность в замкнутом пространстве (растворы серной кислоты, водные растворы глицерина или растворы солей).

При применении для поддержания постоянной влажности растворов следует учитывать зависимость влажности растворов от температуры.

Аппаратура для проведения испытаний в атмосферных условиях конструктивно проста. При испытаниях небольшого числа образцов пользуются закрытыми сосудами, чаще всего эксикаторами или гидростатами (рис. 2.4). При испытаниях большого числа образцов пользуются камерами различной конструкции.

В условиях постоянной влажности, при отсутствии агрессивных компонентов и конденсации влаги скорость коррозии практически не повышается, поэтому чаще всего испытания проводят при периодической конденсации влаги или при введении в атмосферу агрессивных компонентов ($NaCl$, SO_2).

Испытания с конденсацией следует проводить отдельными циклами с периодической конденсацией и испарением влаги с поверхности образца с обязательным ее возобновлением, поскольку скорость коррозии определяется продолжительностью пребывания пленки влаги на металле. Предварительно определяют скорость конденсации на контрольных образцах и выбирают режим, обеспечивающий капельную конденсацию. Наиболее благоприятным для ускоренных испытаний в этих условиях является режим, обеспечивающий образование пленки влаги толщиной 100—150 мкм за 10—15 мин. После конденсации должно происходить постепенное испарение влаги с металла или быстрое испарение при частом возобновлении пленки, когда на металле еще сохраняется слой влаги толщиной 30—50 мкм. Сконденсировавшуюся влагу чаще всего высушивают путем повышения температуры.

В настоящее время стандартизованы условия испытания металлов, сплавов и изделий из них, предназначенных для эксплуатации в атмосфере. Испытания проводятся при следующих условиях: при повышенной относительной влажности и температуре без конденсации влаги; при повышенных относительной влажности и температуре с периодической конденсацией влаги; при повы-

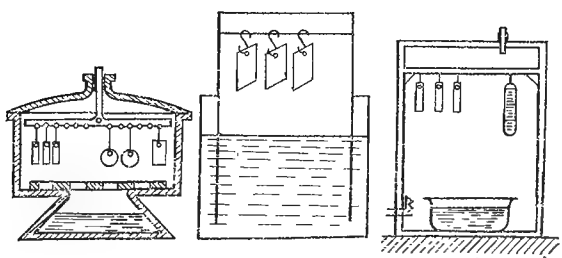


Рис. 2.4. Приборы для испытания во влажной атмосфере:
а — эксикатор; *б* — гидростат; *в* — влажная камера

шенных относительной влажности и температуре и воздействии диоксида серы; при воздействии соляного тумана.

Температура во всех этих испытаниях поддерживается в пределах от 40 до 55±2 °С; относительная влажность 95±3%. При воздействии диоксида серы его концентрация должна составлять 0,5—5 мг/м³.

Соляной туман создается распыливанием 3%-ного раствора NaCl. Испытания по методу с периодической конденсацией проводятся циклически; каждый цикл состоит из двух периодов: первый — 16 ч при 40 °С, второй — 8 ч при комнатной температуре.

Камеры для испытаний по этому режиму изготавливаются из инертного материала с двойными стенками.

В зарубежной практике испытания в камерах соляного тумана проводят при распыливании 5%-ного раствора NaCl с добавкой 0,25 г/л $CuCl_2 \cdot 2H_2O$; pH поддерживается в пределах 3,1—3,5. Для поддержания постоянного pH к распыливаемому раствору добавляют уксусную кислоту.

Электрохимические методы коррозионных испытаний

Электрохимические свойства металлов изучают в лабораторных условиях за сравнительно короткие промежутки времени, поэтому электрохимические методы можно отнести к ускоренным методам определения коррозионной стойкости материалов в различных средах.

Самые распространенные электрохимические методы: измерение электродных потенциалов; снятие поляризационных кривых и определение скорости коррозии по этим кривым; измерение силы тока пар.

Измерение электродных потенциалов используется непосредственно, а также применяется в других методах.

Образцы для измерения электродных потенциалов (рис. 2.5) должны подвергаться специальной поверхностной обработке [9]; механической зачистке на наждачной бумаге или полировке; катодному восстановлению в рабочем растворе или «потенциостатической стандартизации» поверхности.

Механическая зачистка и шлифовка — необходимая операция для получения однородной поверхности металла. Зачистка и контроль за состоянием поверхности металла такие же, как при изготовлении металлографических шлифов. Если поверхность металлов еще до механической зачистки загрязнена органическими веществами (например, смазкой), необходимо проводить ее обезжиривание органическими растворителями.

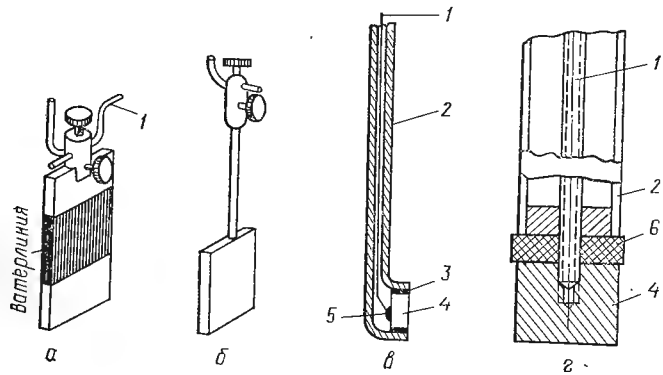


Рис. 2.5. Способы крепления (*а*, *б*) и армирования образцов (*в*, *г*) для измерения электродных потенциалов:

1 — провод; *2* — стеклянный держатель; *3* — изолирующий материал; *4* — образец; *5* — спай провода с образцом; *6* — изолирующая прокладка (полиэтилен, тефлон)

Катодное восстановление проводится путем поляризации электрода в рабочем растворе непосредственно в ячейке, выдерживанием в течение 20—30 мин при потенциале, значение которого на 100—200 мВ смещено в область отрицательных значений по отношению к стационарному.

Потенциостатическая стандартизация поверхности электрода заключается в выдержке электрода при определенном потенциале в электролите. В отличие от метода катодного восстановления потенциалы выбираются в различных областях в зависимости от того, какую поверхность хотят получить. Потенциостатическая поляризация применяется при исследованиях металла в пассивном состоянии. Продолжительность выдержки в этом случае определяется по моменту стабилизации анодного тока.

Электродные потенциалы можно измерять при погружении в электролиты, в тонких слоях электролитов и в адсорбционных пленках; для измерения в последних необходимы специальные установки.

Для измерения потенциалов металлов используют стандартные электроды сравнения, наиболее распространенные из них — каломельные и хлорсеребряные. Для сильнокислых и щелочных растворов применяют соответственно хингидронный, водородный и оксидно-ртутный электроды.

Потенциал металла вычисляют по отношению к водородному электроду путем алгебраического сложения по уравнению

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{ср} + \varphi_x,$$

где φ_{H_2} — потенциал металла по отношению к водородному электроду; $\varphi_{ср}$ — потенциал электрода сравнения; φ_x — потенциал металла, измеренный по отношению к выбранному стандартному электроду сравнения.

Потенциал металла обычно измеряют в течение суток через 1, 3, 5, 10, 15, 30 мин, затем через 1, 2, 3, 4, 5, 6 ч и, наконец, через 24 ч. В некоторых случаях опыт длится более 10 сут; в этом случае измерения проводят один раз в сутки.

Несмотря на то что электродный потенциал не является абсолютным показателем стойкости металла в данной среде, по его установившемуся значению и характеру зависимости от времени можно судить о поведении металла в данной среде.

Как правило, сильное смещение потенциала в сторону положительных значений указывает на то, что скорость анодной реакции сильно уменьшилась и металл запассивировался. Необходимо, однако, иметь в виду, что иногда смещение потенциала в сторону положительных значений может быть обусловлено ускорением катодного процесса. При этих условиях скорость коррозии должна возрасти. Это может быть установлено ускоренным испытанием: определяется скорость коррозии в исходных условиях и в условиях, вызвавших смещение потенциала в сторону положительных значений. Если скорость коррозии уменьшилась, значит, произошла пассивация металла.

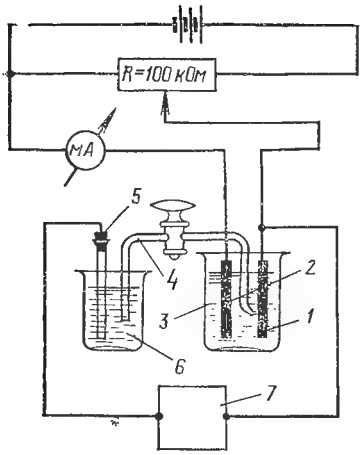
Для измерения потенциалов пользуются вольтметрами, выбирая их таким образом, чтобы входное сопротивление прибора было по крайней мере на два порядка больше сопротивления ячейки.

Поляризационные кривые дают возможность определить скорость электрохимических реакций, протекающих на металле в данной среде. Этот метод нашел применение не только для теоретических исследований, но и для практических задач по выбору подходящих материалов для данных условий.

Снятие поляризационных кривых можно проводить гальваностатическим или потенциостатическим методом. В первом случае через ячейку пропускают ток определенной плотности и изучают изменение потенциала, во втором — исследуемому электроду задают определенный потенциал и измеряют силу тока, устанавливающуюся в системе при данном потенциале.

В настоящее время предпочтение отдают потенциостатическому методу, особенно в случае исследования пассивирующихся металлов.

При гальваностатическом методе потенциал становится постоянным в течение длительного времени (иногда более 1 сут). Поэтому для всех плотностей тока ограничиваются одной выдержкой — от 1 до 15 мин.



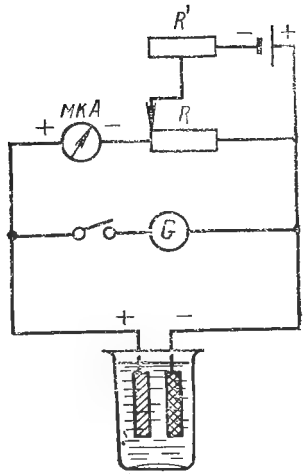


Рис. 2.6. Схема установки для снятия поляризационных кривых гальваностатическим методом:

1 — образец; *2* — вспомогательный электрод для поляризации; *3* — электролит; *4* — электролитический мостик; *5* — электрод сравнения; *6* — насыщенный раствор KCl; *7* — вольтметр

Рис. 2.7. Схема с «нулевым сопротивлением» для измерения силы тока пары

На рис. 2.6 приведена схема установки для снятия поляризационных кривых гальваностатическим методом; ячейка — без разделения катодного и анодного пространства. Для определения характера коррозионного процесса в атмосферных условиях поляризационные кривые снимают в тонких слоях электролитов [3].

Для процессов коррозии, протекающих с кислородной деполяризацией, при снятии катодных кривых плотность тока должна составлять от 1 до 1000 мкА/см^2; при водородной деполяризации (кислые среды) — от 0,25 до 5—10 мА/см^2.

При снятии анодных поляризационных кривых необходимо сдвинуть стационариый потенциал до 1,2—1,5 В, что дает возможность проследить поведение металла в активном и пассивном состоянии и в состоянии перепассивации. При потенциостатическом методе снятия поляризационных кривых значение потенциалов устанавливают с помощью потенциостатов типа П-5827, П-5827М и П-5848.

Поляризационные кривые используются, как уже указывалось, и для количественного расчета скорости коррозии. Предложено много способов для такого расчета. Наиболее прост метод экстраполяции поляризационной кривой к стационарному потенциалу. При этом способе зависимость потенциала от плотности тока выражают в полулогарифмических координатах.

Довольно широкое распространение (особенно при определении скорости коррозии металлов в кислых средах) получил метод определения скорости коррозии по поляризационному сопротивлению.

В настоящее время применяются приборы, работа которых основана на этом принципе. Так, измеритель коррозии типа Р-5035 предиазначен для определения скорости коррозии металлов в кислых средах путем измерения поляризационного сопротивления двухэлектродного датчика на постоянном токе. Диапазон измерений сопротивления поляризации составляет от 5 до 5000 Ом. Компенсация сопротивления раствора в пределах от 0 до 2000 Ом производится переменным током частотой 10 кГц. Величина измеренного поляризационного сопротивления обратно пропорциональна скорости коррозии.

Электрохимические ячейки для снятия поляризационных кривых бывают различной конструкции — с разделением катодного и анодного пространства и без разделения [9]. К потенциостату П-5827М поставляется стандартная стеклянная ячейка.

Измерение силы тока между двумя электродами в электролите применяется как метод для моделирования коррозионных элементов при изучении контактных пар, щелевой коррозии, влияния аэрации, определения эффективности электрохимической защиты, защитных свойств покрытий.

Электроды, между которыми измеряется ток, должны быть укреплены на строго определенном расстоянии друг от друга. Соотношение поверхностей анода и катода выбирается, исходя из возможного соотношения при эксплуатации или близкого к нему (1 : 1; 1 : 10; 1 : 100 и 1 : 1000).

В момент измерения тока пара замыкается на амперметр, в остальное время пара остается короткозамкнутой или замкнутой на сопротивление, равное сопротивлению прибора. При измерениях слабых токов пар необходимы приборы с высокими входными сопротивлениями. Однако введение таких сопротивлений в цепь пары нежелательно, поэтому в этих случаях применяют так называемую схему с «нулевым сопротивлением» (рис. 2.7) [7].

Измерение силы тока пар можно производить в неподвижных и движущихся электролитах при различной степени нагрева и аэрации электродов.

Таким образом, на основе теории коррозионных процессов можно правильно выбрать материалы и способы защиты для данных условий, метод ускоренных испытаний и способ оценки скорости коррозии металлов и сплавов. Ознакомление с основными методами коррозионных испытаний металлов поможет специалистам, занимающимся защитой от коррозии с помощью лакокрасочных покрытий, более точно оценить свойства металлов, которые должны быть защищены от воздействия коррозионно-активных сред.

Раздел II ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ И АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Повышенная коррозионная агрессивность технологических сред в ряде отраслей промышленности (химической, нефтехимической, нефте- и газодобывающей, цветной и черной металлургии и др.) в сочетании с большими скоростями движения электролитов, высокими температурой и давлением являются основной причиной выхода из строя оборудования, аппаратуры и коммуникаций.

В зависимости от условий воздействия и химического состава сред, определяющих механизм коррозионного разрушения, можно выбирать определенные методы защиты.

Надежным средством защиты металлов от коррозии являются лакокрасочные покрытия. Коррозия под лакокрасочными покрытиями, электрохимическая по своей природе, зависит от природы и концентрации электролитов и паров кислот в воздухе, поэтому к ней применимы все основные законы электрохимического разрушения металлов.

В данной главе рассматриваются наиболее распространенные коррозионные среды.

Атмосферные условия

Металлические изделия в процессе производства, монтажных и наладочных работ, транспортирования, хранения и эксплуатации подвергаются воздействию атмосферных факторов, главными из которых являются влажность; температура; суммарная продолжительность пребывания на поверхности металлов пленки влаги, образующейся при конденсации, смачивании атмосферными осадками, брызгами морской или речной воды; содержание химических или механических примесей.

Влажность воздуха сильно влияет на скорость коррозии. При относительной влажности ниже критической (70%-ной) скорость коррозии металлов низка. Следует отметить, что в присутствии продуктов коррозии, солей или механических частиц она снижается до 50—60%.

При относительной влажности атмосферы выше критической коррозия металлов протекает уже с заметной скоростью, так как на металле образуется фазовый слой воды.

Температура влияет на коррозионную стойкость металлов двояко. С одной стороны, чем выше температура воздуха, тем больше сконденсируется влаги на поверхности металла и тем интенсивнее будет протекать коррозия.

С другой стороны, образовавшиеся на металле пленки влаги быстрее высыхают, и продолжительность их взаимодействия с металлом сокращается. Поэтому для характеристики агрессивности атмосферы часто используют данные о продолжительности пребывания пленки на поверхности металла, определяемой на метеостанциях или с помощью датчиков на коррозионных станциях.

Несколько необычное поведение металлов наблюдается в зимний сезон. Было установлено, что заметная коррозия металлов развивается и при температуре воздуха ниже 0 °С. Так, в промышленных зонах, в атмосфере которых содержатся сульфаты, значительное увеличение коррозии наблюдается при температурах от —5 до —10 °С. Это объясняется снижением температуры замерзания воды с повышенным содержанием SO_4^{2-} или Cl^-. При температуре, близкой к 0 °С, пленка воды сохраняется, и коррозия наблюдается до тех пор, пока температура не снизится и вода не замерзнет вновь.

Помимо увлажнения металла при выпадении осадков пленки воды толщиной 50—200 мкм могут образовываться и вследствие конденсации. При этом количество сконденсированной воды определяется перепадом температуры, а содержание в ней растворенных веществ — составом атмосферы. Зависимость скорости коррозии от условий конденсации подтвердилась экспериментальными данными, полученными при испытании образцов Ст 3 при 100%-ной относительной влажности и 25 °С.

При охлаждении образцов до 13 °С на их поверхности конденсировалась влага. Скорость коррозии определялась через 7 сут по изменению массы образца. Было установлено, что скорость коррозии при конденсации возрастает в 2,1 раза. При повторной конденсации скорость коррозии увеличивается, особенно в том случае, когда создаются условия для высыхания образовавшейся пленки. Самое большое увеличение коррозии наблюдается при конденсации в атмосфере, содержащей SO_2 или NaCl (соответственно в 18 и 20 раз).

Состав атмосферы. Значительное увеличение скорости коррозии многих металлов наблюдается в промышленных и приморских районах, что связано с содержанием в воздухе SO_2 и NaCl. В атмосфере на поверхности металлов образуются слабо минерализованные пленки воды; коррозионный процесс протекает так же, как в нейтральных электролитах, лишь с теми особенностями, которые присущи электрохимическим процессам, протекающим в тонких слоях электролита [3]. К этим особенностям в первую очередь относится увеличение скорости катодного процеса за счет способности тонких пленок электролита к саморазмешиванию, усиливающемуся при испарении. В естественных условиях такое размешивание происходит при высыхании вследствие испарения, например, при уменьшении влажности воздуха, повышении температуры и т. п. Скорость анодных процессов в тонких слоях электролитов замедляется, что объясняется увеличением подвода кислорода к металлу, а это в свою очередь обусловливает пассивацию, накопление продуктов коррозии в пленках электролита. Можно было предполагать, что замедление анодного процесса приведет к уменьшению скорости коррозии металлов в атмосферных условиях по сравнению с тем же показателем при протекании процесса при погружении в электролит. Однако это не происходит из-за значительных скоростей катодного процесса. Следовательно, в атмосферных условиях в видимых пленках электролитов коррозия протекает с катодно-анодным ограничением. Роль омического фактора несущественна при коррозии в пленках электролита толщиной 100—200 мкм.

Если в атмосфере содержится SO_2, скорость коррозии металлов резко возрастает вследствие того, что SO_2 является эффективным деполяризатором и, участвуя помимо кислорода в катодной реакции, ускоряет ее [10].

По данным работ [11, 12], диоксид серы может воздействовать и на анодный процесс, так как в его присутствии железо быстрее растворяется под влиянием поверхностных гидроксид-ионов и сульфид-ионов, образующихся при катодном восстановлении.

Коррозионный процесс интенсифицируется при содержании в атмосфере хлоридов, фосфатов и других солей.

Особенно значительно оседание на поверхности металла хлоридов в прибрежных районах [13]. Как видно из данных ра-

бот [14, 15], скорость коррозии металлов в районах тропического климата значительно выше скорости коррозии в районах умеренного климата.

Морская вода

Протекание коррозионных процессов в морской воде зависит от свойств материала, подвергающегося разрушению, и природы химической среды — морской воды. Последняя в значительной степени определяется биохимическими процессами, протекающими в толще воды и на поверхности корродирующих объектов, которые обычно становятся местом обитания некоторых растительных и животных организмов морей и океанов.

Коррозию металлов в морской воде можно классифицировать по зонам: в надводной зоне (атмосферная), в зоне периодического смачивания, в зоне прилива и отлива, в подводной зоне и морском грунте.

Данные о скорости коррозии малоуглеродистой стали в этих зонах [16] приведены на рис. 3.1. Коррозия в надводной зоне протекает по механизму атмосферной коррозии в присутствии хлоридов и других солей. В зоне периодического смачивания наблюдается максимальная скорость коррозии, она протекает в постоянно возобновляющейся пленке воды, благодаря чему увеличивается подвод кислорода к металлу, и, следовательно, облегчается протекание катодного процесса. Увеличению скорости коррозии в этой зоне способствует и механическое действие волн, которое обусловливает образование рыхлых легко смывающихся продуктов коррозии, не оказывающих защитного действия.

Действие периодического смачивания на металлы зависит от частоты смачивания и вида металла. По экспериментальным данным, при смачивании углеродистой стали 0,5 н. раствором NaCl с частотой 12 раз/ч скорость коррозии возрастает в 40 раз по сравнению со скоростью коррозии, наблюдавшейся при погружении образца стали в этот электролит. Для алюминия и сплава Д16Т действие периодического смачивания много слабее, что связано со способностью этих металлов к пассивации при увеличении подвода кислорода.

В подводной зоне коррозия зависит от глубины, на которой находится конструкция. По данным [17], даже на больших глубинах в Атлантическом океане кислорода достаточно для протекания коррозионных процессов. В Тихом океане минимальная концентрация кислорода (около 0,2 мг/л) достигается на глубине 700 м. Это связывают с поглощением кислорода при разложении оседающих погибших микроорганизмов, которых значительно больше, чем в Атлантическом океане. На больших глубинах в Тихом океане подвод кислорода увеличивается благодаря придонным течениям.

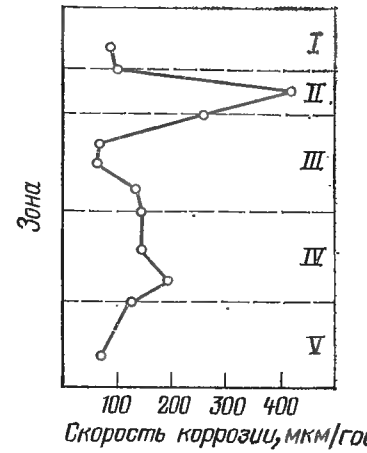


Рис. 3.1. Скорость коррозии малоуглеродистой стали в различных зонах:
I — морская атмосфера; *II* — зона периодического смачивания морской водой; *III* — зона прилива и отлива; *IV* — подводная зона; *V* — грунт

В морском грунте скорость коррозии зависит от содержания в нем солей. Вследствие слабого подвода кислорода возможно развитие щелевой коррозии и возникновение пар дифференциальной аэрации.

Агрессивность морской воды определяется общей минерализацией и химическим составом морской воды. Общая минерализация морской воды колеблется в сравнительно узких пределах, а химический (ионный) состав морской воды довольно постоянен.

Морская вода — это коррозионная среда, обладающая высокой удельной электропроводностью — 2,5—3 См/м. Содержание растворенного кислорода в водах морей различно и обычно колеблется в пределах $7 \cdot 10^{-4}$—$9 \cdot 10^{-4}$ %.

В морской воде или в пленке влаги, содержащей растворенные соли морской воды, коррозионный процесс стали протекает с кислородной деполяризацией.

Наряду с первичными процессами электрохимической коррозии возможно протекание вторичных процессов, в результате которых на поверхности металла образуются пленки труднорастворимых продуктов коррозии, например гидроксида железа(II), который, взаимодействуя с растворенным в воде кислородом, образует еще более труднорастворимый осадок — гидроксид железа(III). В результате дальнейших превращений этих соединений образуется ржавчина состава $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Продукты электрохимических процессов взаимодействуют также с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} с образованием осадков $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$.

Труднорастворимые продукты коррозии и образующиеся осадки затрудняют диффузию кислорода к стальной поверхности, поэтому коррозия стали и сплавов уменьшается во времени.

Однако в морской воде невозможно сохранить в пассивном состоянии углеродистые, легированные конструкционные стали, а также некоторые коррозионностойкие стали из-за присутствия в морской воде значительного количества хлорид- и сульфат-ионов, которые разрушают защитные оксидные пленки и образуют комплексы с ионами железа, активизируя анодный процесс электрохимической коррозии.

С повышением температуры скорость коррозии в морской воде растет, что обусловлено увеличением скорости электрохимической реакции и снижением омического сопротивления электролита, а также интенсификацией конвективных потоков, приводящей к ускорению процессов диффузии растворенного кислорода в воде. Установлено, что повышение температуры электролита с 20 до 40 °С приводит к интенсификации коррозионных процессов примерно в 2 раза. При росте температуры выше 80 °С преобладающее действие начинает оказывать снижение растворимости кислорода в морской воде, в результате чего скорость коррозии начинает уменьшаться.

Повышение температуры приводит к нарушению известково-карбонатного равновесия и образованию накипи, которая вместе с продуктами коррозии затрудняет диффузию кислорода к катодным участкам. Однако в присутствии большого количества хлорид-ионов осадок на отдельных участках может терять свои защитные свойства, что приводит к развитию язвенной коррозии.

На протекание процесса коррозии оказывает также влияние скорость потока морской воды. Так, с увеличением скорости потока морской воды от 0,35 до 1 м/с при 60 °С скорость коррозии стали Ст. 3 возрастает с 0,65 до 1,90 г/(м²·ч). Наиболее резкое увеличение скорости коррозии наблюдается при изменении потока с ламинарного на турбулентный, когда происходит и кавитационно-эрозионное разрушение.

Скорость коррозии в морской воде может возрасти в десятки раз, если на металле остается окалина, которая является катодом, имеющим более положительный потенциал, чем потенциал основного металла. В случае большой катодной поверхности, покрытой окалиной, и сравнительно малой поверхности анодных участков, свободных от окалины, в местах с удаленной или поврежденной окалиной происходит усиленное растворение металлов.

Высокая электропроводность морской воды создает благоприятные условия для работы макропар в случае контакта двух металлов или сплавов. Обрастание металла водорослями и другими микроорганизмами влияет на протекание коррозии. Так, вследствие затрудненности подвода кислорода к поверхности стали из-за обрастания общая коррозия может уменьшиться, а из-за увеличения мощности пар дифференциальной аэрации под слоем обрастания развивается язвенная коррозия.

Кислоты

Металлы при воздействии кислот подвергаются коррозии с выделением водорода. Механизм процесса катодного восстановления водорода описан в гл. 1, поэтому рассмотрим лишь воздействие растворов наиболее распространенных кислот на различные металлы с учетом того, что поведение

металлов в растворах кислот зависит от их способности переходить в пассивное состояние.

Серная кислота. В растворах серной кислоты состояние пассивации для железа достигается при концентрации кислоты около 50—55%. Дальнейшее повышение концентрации кислоты и температуры способствует переходу металла в активное состояние.

На скорость коррозии железа в растворах H_2SO_4, как и в других кислотах, влияет природа анионов, что связано с их адсорбцией на поверхности металла и торможением катодного и анодного процессов.

Согласно представлениям, развитым Я. М. Колотыркиным [18], влияние анионов на анодное растворение железа связано с образованием комплекса, которое протекает по схеме

$$Fe + H_2O \rightleftarrows Fe(OH^-)_{адс} + H^+;$$

$$Fe(OH^-)_{адс} \rightleftarrows Fe(OH)_{адс} + e^-;$$

$$Fe(OH)_{адс} + HSO_4^- \longrightarrow FeSO_4 + H_2O + e^-;$$

$$Fe(OH)_{адс} + SO_4^{2-} \longrightarrow FeSO_4 + OH^- + e^-;$$

$$FeSO_4 = Fe^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Из этой схемы следует, что с увеличением концентрации ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- скорость анодного процесса возрастает. Хлорид-ионы вытесняют сульфат-ионы с поверхности железа, и скорость анодного процесса замедляется, но лишь до определенной концентрации Cl^-.

Следовательно, влияние ионов Cl^- в растворах H_2SO_4 определяется конкурирующей адсорбцией сульфат- и хлорид-ионов. При нормальной температуре в 95—98%-ной H_2SO_4 стойки хромистые стали (17% Cr) без добавки и с добавкой небольшого количества Mo.

В этих средах стойки также углеродистые стали и алюминий. Алюминиевые сплавы, не содержащие меди, менее стойки, чем чистый алюминий (99,5%). При повышении температуры с 20 до 98 °С скорость коррозии алюминия и его сплавов изменяется от 8 до 24 г/(м^2·сут). При температуре кипения коррозионно-стойкие стали устойчивы в 5 или 20%-ных растворах серной кислоты только при добавлении ингибитора*.

Медь стойка в H_2SO_4 при обычной температуре; при повышении температуры до 100 °С коррозия интенсифицируется. При 200 °С и повышенном давлении медь нестойка в 25%-ном растворе H_2SO_4. Латунь в растворах серной кислоты любой концентрации корродирует даже при нормальной температуре. Стойкость латуни может повыситься при добавлении в кислоту 30% соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Азотная кислота агрессивна по отношению к многим металлам. В растворах HNO_3 нестойки малоуглеродистые стали,

---

* Коррозия: Справочник: Пер. с англ./Под ред. В. С. Синявского. М.: Металлургия, 1981. 632 с.: ил.

причем коррозия их возрастает с увеличением концентрации HNO_3 до 35—40%, при которой наблюдается переход в пассивное состояние. Нарушение пассивного состояния наблюдается лишь при концентрации, близкой к 100%. Поскольку азотная кислота обладает окислительными свойствами, катодными деполяризаторами при коррозии железа являются нитрат-ионы и молекулы HNO_3. При введении Ni и Mo стойкость хромистых сталей повышается. Разрушение сталей в HNO_3 проходит по границам зерен. Растворы с концентрацией более 80% и пары кислот слабо воздействуют на алюминий. В присутствии хлорид-ионов и при интенсивном перемешивании скорость коррозии алюминия возрастает.

Соляная кислота. Содержание в этой кислоте ионов Cl^- обусловливает ее высокую агрессивность, поэтому даже коррозионно-стойкие стали можно применять только при малых концентрациях HCl. Так, при обычной температуре в 0,2—1%-ных растворах HCl аустенитная низколегированная сталь корродирует со скоростью менее 24 г/(м^2·сут). Никель устойчив в HCl даже при температуре кипения. В присутствии хлоридов, ионов Fe(III) и других окислителей коррозия никеля и хромоникелевых сплавов усиливается.

Фосфорная кислота. В этой кислоте наиболее стойки молибденовые стали. Аустенитные хромоникелевые стали при обычной температуре стойки в растворах любой концентрации; малоуглеродистые стали стойки до 50 °С в технической концентрированной H_3PO_4; стали с 17% Cr стойки до температуры кипения в 1—10%-ных растворах H_3PO_4. В фосфорной кислоте стойки алюминий и его сплавы, не содержащие меди, за исключением сплавов с магнием.

Стойкость меди при 20—95 °С в H_3PO_4 высокая. Однако в присутствии окислителей и при повышении температуры скорость коррозии значительно возрастает. Поведение латуни и бронзы в растворах фосфорной кислоты аналогично поведению меди.

Фтористоводородная кислота. В этой кислоте нестойки малоуглеродистая сталь, железо и чугун.

Хромистые стали (с 17% Cr) при обычной температуре стойки в 10%-ной HF. Магниевые сплавы стойки в 45%-ной HF при температурах до 65 °С, латунь — при 20 °С в 40—60%-ной кислоте, высоколегированные аустенитные стали — до 50 °С в 20%-ной HF.

Органические кислоты. Наиболее сильной органической кислотой является уксусная. Муравьиная кислота вызывает образование питтингов (особенно при повышенных температурах), причем даже более глубоких, чем в уксусной кислоте. Лимонная, щавелевая, молочная и себациновая кислоты при высоких концентрациях вызывают коррозию сталей, поэтому рекомендуется применять хромистые стали с добавкой молибдена. Коррозионно-стойкие стали стойки в бензойной, яблочной, пик-

риновой, винной, олеиновой и стеариновой кислотах даже при температурах 100 °С и выше. Хорошую стойкость в органических кислотах имеет алюминий благодаря наличию на нем оксидной пленки.

Сероводородные среды

При добыче нефти и газа огромное по металлоемкости подземное и наземное оборудование скважин, а также сеть нефте-, газо- и водопроводов подвергаются воздействию агрессивных сред, содержащих H_2S.

Разрушение нефтепромыслового оборудования в результате коррозии сокращает срок его службы, приводит к частым аварийным разливам нефти и в конечном счете — к загрязнению окружающей среды.

Агрессивные свойства сред при добыче нефти обусловлены наличием в них большого количества минерализованной воды, а также сероводорода и оксида углерода. Особенно страдает от коррозии оборудование старых месторождений, когда с целью увеличения добычи нефти в пласт закачивают высокоминерализованную, а иногда и морскую воду, а также применяют кислотную обработку. В этом случае создаются благоприятные условия для протекания микробиологических процессов, способствующих жизнедеятельности бактерий, восстанавливающих сульфаты, что обусловливает появление сероводорода в системе.

Нефть, как правило, не обладает агрессивными свойствами: более того, она часто ингибирует процесс коррозии за счет образования тонких пленок на поверхности труб [6]. Однако при больших скоростях движения смесей воды с нефтью такие пленки смываются.

Не менее серьезные проблемы возникают при проведении технологических процессов по переработке нефти. Хотя при первичной подготовке нефти проводятся обессоливание и обезвоживание, хлориды и вода все же попадают в нефть. При дальнейшей переработке нефти вследствие гидролиза хлорида магния и кальция, попадающих в нефть из пластовой воды, в системе появляется хлористый водород, характеризующийся сильными агрессивными свойствами.

Другим источником поступления HCl в систему являются органические соединения хлора, присутствующие в нефти. Поэтому снижение содержания неорганических хлоридов в перерабатываемых нефтях до 20—30 мг/л не исключает протекания коррозии.

Серьезные трудности возникают и при защите теплообменной аппаратуры в установках термического крекинга, трубопроводах по перекачке нефти и в особенности воды, нагнетаемой в пласт, а также при добыче газа, подготовке его к транспортированию в переработке. Проблема защиты от коррозии

имеет особое значение при разработке месторождений газа с высокими концентрациями сероводорода и диоксида углерода [6].

Транспортирование газа с повышенным содержанием сероводорода по трубопроводам иногда приводит к их коррозионному растрескиванию.

Коррозионно-активным агентом при добыче природных газов является и диоксид углерода, присутствующий в некоторых газовых месторождениях. Диоксид углерода, растворяясь в конденсирующейся на поверхности трубопроводов и оборудования воде, а также конденсате, содержащем низкомолекулярные кислоты, вызывает сильную коррозию.

Углекислотная коррозия характеризуется обычно язвенными разрушениями, а сероводородная — наводораживанием металла и коррозионным растрескиванием.

Сероводород по отношению к большинству металлов агрессивен, и коррозионные разрушения оборудования при воздействии сероводородсодержащих сред обусловлены протеканием электрохимических процессов.

Высокая коррозионная стойкость в этих средах отмечена для алюминия и его сплавов, поэтому при защите от сероводородной коррозии можно применять алюминиевые металлизационные покрытия.

В зависимости от кислотности среды сероводород может находиться в электролите в форме H_2S, HS^- и S^{2-}. В нейтральных и щелочных средах содержится больше всего ионов гидросульфидов, в кислых средах — молекулярный сероводород, в сильнощелочных электролитах появляются в небольших количествах ионы сульфидов.

Растворимость сероводорода в воде очень высока и превышает растворимость таких коррозионно-активных газов, как диоксид углерода и кислород.

Содержание сероводорода во многих газовых месторождениях составляет 5—10% (масс.), а его концентрация в водном конденсате достигает 250—500 мг/л.

На кинетику коррозионного процесса существенное влияние оказывают продукты коррозии железа, образующиеся в сероводородсодержащих средах и имеющие общую формулу Fe_xS_y [19]. Структура и защитные свойства сульфидов железа зависят от условий образования, главным образом, от парциального содержания сероводорода в среде.

Установлено, что сульфид железа является катодом по отношению к железу и стали и образует с ними гальваническую пару, разность потенциалов в которой может достигать 0,2—0,4 В. Способность сульфидов образовывать микрогальванические пары со сталью приводит к быстрому разрушению нефтегазопромыслового оборудования в результате образования глубоких язв.

При воздействии сероводородсодержащих сред помимо коррозионных разрушений происходит наводораживание стали, приводящее в конечном счете к растрескиванию оборудования нефтяных и газовых скважин. Объясняется это тем, что гидросульфидные ионы сильно замедляют процесс рекомбинации разрядившихся атомов водорода, поэтому их концентрация на поверхности возрастает и проникновение водорода в металл усиливается. С увеличением концентрации сероводорода скорость проникновения водорода через металл возрастает, и при некоторой концентрации достигается насыщение. На основании этих факторов был сделан вывод, что промотирующее действие H_2S носит адсорбционный характер.

Глава 4 АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основные компоненты лакокрасочных материалов

Основным компонентом лакокрасочного материала, представляющего собой многокомпонентную систему, является пленкообразующее вещество, которое после нанесения на поверхность способно в результате химических или физических превращений образовывать прочное лакокрасочное покрытие и обусловливать его адгезию к подложке. В качестве таких веществ используют синтетические или природные олигомеры или высокомолекулярные соединения.

В состав основных компонентов входят также пигменты и наполнители.

В зависимости от состава и назначения лакокрасочные материалы подразделяют на лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки. Лаками называют растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях, не содержащих пигментов и наполнителей. Эмали, грунтовки и шпатлевки представляют собой высококонцентрированные суспензии пигментов и наполнителей в растворах олигомеров и полимеров.

В состав лакокрасочных материалов могут также входить пластификаторы, растворители, сиккативы и ряд специальных добавок.

В данном разделе будут освещены свойства пленкообразующих, пигментов и наполнителей, применяющихся в антикоррозионных лакокрасочных материалах.

Пленкообразующие

Пленкообразующие вещества должны растворяться в органических растворителях, смачивать и прочно удерживать частицы пигментов и наполнителей, входящих в состав лакокрасочных материалов, и образовывать при нанесении

на подложку равномерные покрытия, обладающие необходимыми физико-химическими свойствами.

Большинство синтетических пленкообразующих веществ — реакционноспособные олигомеры разветвленного или линейного строения, способные вступать в реакции поликонденсации или полимеризации [20—23].

Поликонденсационные пленкообразующие представляют собой продукты взаимодействия ди- или полифункциональных соединений. Поликонденсация сопровождается обычно выделением низкомолекулярных побочных продуктов (воды, спирта и т. п.). К числу поликонденсационных пленкообразующих относятся алкидные, фенолоформальдегидные и кремнийорганические смолы. К этому классу пленкообразующих обычно относят эпоксидные и полиуретановые смолы.

Полимеризационные пленкообразующие представляют собой продукты аддитивной гомо- или сополимеризации мономеров реакционноспособными двойными углерод-углеродными связями олефинового типа. К наиболее широко применяемым для изготовления лакокрасочных материалов полимеризационным пленкообразующим относятся виниловые полимеры, полиакрилаты, фторопласты, эластомеры и некоторые другие.

Алкидные смолы. Несмотря на систематическое расширение ассортимента синтетических лаковых смол, алкидные смолы сохраняют ведущую роль как в отечественной, так и в зарубежной лакокрасочной промышленности.

Алкидными смолами называют полиэфиры разветвленного строения, представляющие собой продукты неполной переэтерификации многоосновных спиртов, многоосновных кислот и одноосновных жирных кислот.

В зависимости от спирта, использованного при изготовлении, различают глифталевые (на основе глицерина), пентафталевые (на основе пентаэритрита), этрифталевые (на основе этриола) и ксифталевые (на основе ксилита) смолы.

Для придания алкидным смолам растворимости, а покрытиям на их основе водостойкости и эластичности их модифицируют растительными маслами или жирными кислотами. В зависимости от типа использованных для изготовления смолы растительных масел или жирных кислот различают высыхающие и невысыхающие смолы. По содержанию масла алкидные смолы разделяются на сверхтощие, тощие, средней жирности и жирные, содержащие соответственно до 34, 35—45, 46—55 и 56—70% (масс.) масла. Для глифталевых смол наименьшая водопроницаемость и наибольшая атмосферостойкость лаковых пленок наблюдаются при содержании масла около 50%; для пентафталевых — при 60—65%-ном содержании масла. Установлено также, что скорость высыхания и водостойкость смол данной жирности зависят от типа масла по следующему убывающему ряду: тунговое→ойтисиковое→льняное→дегидратированное касторовое→соевое→подсолнечное. По показателю

светостойкости масла располагаются в обратном порядке. Грунтовочные покрытия не подвергаются ультрафиолетовому облучению, и в этом случае наибольшее применение нашли смолы на основе льняного и тунгового масел.

Алкидные смолы широко применяются также в различных сочетаниях с другими поликонденсационными и полимеризационными смолами, а также с нитратами целлюлозы. В зависимости от модифицирующего компонента смолы подразделяют на алкидно-карбамидные, алкидно-меламиновые, алкидно-эпоксидные, алкидно-полиорганосилоксановые, алкидно-стирольные, алкидно-акриловые, уралкидные. Эти смолы сочетают в себе свойства алкидной смолы и модифицирующего компонента.

По способности к растворению алкидные смолы делятся на растворимые в органических растворителях и разбавляемые ими, на нерастворимые в воде и на водоразбавляемые.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы в последнее время находят все большее применение в связи с их преимуществами в санитарно-техническом и пожарном отношении по сравнению с материалами на основе органических растворителей.

Пленкообразование водоразбавляемых смол обычно происходит за счет взаимодействия с отверждающими агентами — водорастворимыми фенолоформальдегидными или чаще с аминоформальдегидными смолами.

Высыхающие алкидные смолы, растворимые в органических растворителях, применяют для изготовления алкидных олиф и лаков, грунтовок, шпатлевок и эмалей холодной и горячей сушки. Глифталевые смолы используют для грунтовок, шпатлевок и эмалей для покрытий внутри помещения; пентафталевые смолы — для лаков и эмалей, применяемых в покрытиях, эксплуатируемых на открытом воздухе в умеренном климате. Алкидные смолы, разбавляемые водой, применяют для изготовления водоразбавляемых грунтовок и эмалей.

Промышленностью выпускаются немодифицированные алкидные смолы и лаки следующих марок: лаки ГФ-01, ГФ-019, ГФ-046, ГФ-072, ПФ-060В и ПФ-060Н, ПФ-053В и ПФ-053Н, В-ЭП-0179; смолы ФК-42, 135, ПГФ-СИН-34, ВПФЛ-50.

В последнее время возникла потребность в быстросохнущих лакокрасочных материалах естественной сушки. Большой скорости высыхания достигают подбором жирных кислот с высоким содержанием сопряженного изомера (45%), отличающихся высокой активностью при окислительной полимеризации, или жирных кислот с большим содержанием ненасыщенных двойных связей. Ускорить высыхание можно также снижением жирности смол до 25—40%. Получение таких тощих смол возможно только при использовании монофункционального модификатора (например, бензойной кислоты и ее гомологов), при введении которого снижается функциональность реакционной смеси. По-

лучаемые при этом смолы отличаются от немодифицированных ускоренным высыханием, повышенными твердостью и водостойкостью. Отечественной промышленностью выпускаются быстросохнущая смола ЭФП-40 на основе пентаэритрита, этриола и фталевого ангидрида. В качестве модификатора для этой смолы применяются жирные кислоты таллового масла и бензойная кислота. Смола ЭФП-40 предназначается для изготовления грунтовки ПФ-0142.

Для получения быстросохнущих алкидных покрытий успешно используют также продукты взаимодействия алкидных смол со стиролом или другими ненасыщенными мономерами — винилтолуолом, акрилатами, метакрилатами и т. п.

К алкидно-стирольным смолам относится лак МС-25, на основе которого изготовляется грунтовка МС-067, и лак МС-080, применяющийся для изготовления эмалей МС-17. В качестве растворителя для этих лаков применяется стирол.

При изменении технологии были получены алкидно-стирольные смолы, растворимые в уайт-спирите; покрытия на их основе имели хорошие физико-механические характеристики. Так, на основе лака МС-0154 были получены антикоррозионные грунтовки и ингибированные покрытия с высокими защитными свойствами.

Алкидно-акриловые смолы — продукты сополимеризации высыхающих алкидных смол с эфирами акриловой и метакриловой кислот в среде инертного растворителя (ксилол), в присутствии инициатора — пероксида бензоила.

Повышенная водостойкость и высокая атмосферостойкость алкидно-акриловых смол позволяют создавать покрытия для эксплуатации в условиях тропического климата, быстро высыхающее при пониженной температуре сушки (80—90 °С). Из алкидно-акриловых лаков более широкое применение получил лак АС-0133 — раствор сополимера алкидной смолы ГФ-091 с бутил- и метилметакрилатом. На основе этого лака изготавливают эмаль АС-182, применяемую для окраски сельскохозяйственных машин и тракторов.

Аминоформальдегидные смолы — продукты незавершенной поликонденсации карбамида или меламина с формальдегидом. Они представляют собой бесцветные прозрачные твердые вещества, отличающиеся высокой стойкостью к воде, бензину, минеральным маслам, однако покрытия на их основе уступают алкидным смолам по адгезионной способности и прочности при изгибе. Поэтому аминоформальдегидные смолы обычно применяют в сочетании с алкидными, а также с эпоксидными, акриловыми и другими смолами. При этом в результате взаимодействия функциональных групп аминоформальдегидной смолы (метилольных групп) и пластифицирующих пленкообразующих (гидроксильных групп) происходит образование полимера сетчатой структуры.

Аминоформальдегидные смолы делятся в зависимости от растворимости на водорастворимые и растворимые в органических растворителях.

Смолы, растворимые в органических растворителях, являются продуктами частичной этерификации бутанолом метилольных производных, образующихся на начальной стадии поликонденсации карбамида или меламина с формальдегидом.

Водорастворимые смолы представляют собой метилольные производные начальной стадии поликонденсации карбамида или меламина с формальдегидом. Для повышения стабильности водных растворов их часто этерифицируют метанолом или целлозольвом.

Промышленностью выпускаются аминоформальдегидные смолы и лаки следующих марок: К-411-02, К-412-02, К-421-04, ВМЛ-2, К-421-05, ВМЛ-3, ВМЧ-4, ГМ-3, ВАМС.

Фенолоальдегидные смолы представляют собой продукты поликонденсации фенолов с альдегидами. В качестве фенолов для синтеза смол чаще всего применяют фенол, трикрезол, *п-трет*-бутилфенол, а также смесь этих фенолов; из альдегидов — преимущественно формальдегид.

Фенолоальдегидные смолы разделяют на термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные). По растворимости фенолоальдегидные смолы подразделяют на спирторастворимые, маслорастворимые и водорастворимые.

Новолачные смолы получаются взаимодействием в кислой среде формальдегида и фенола при соотношении (0,8—0,9) : 1.

Резольные смолы получают при взаимодействии фенола с избыточным количеством формальдегида в щелочной среде. Образующиеся в начальной стадии поликонденсации фенолоспирты взаимодействуют между собой с образованием метилольных производных диоксидифенилметана. Присутствующие в составе резольной смолы свободные метилольные группы обеспечивают смоле возможность к самоотверждению в кислой среде или при нагреве, а также взаимодействие при повышенных температурах с различными гидроксилсодержащими соединениями (алкидные и эпоксидные смолы, полиэфиры и т. п.). Для предотвращения преждевременного сшивания смолы процесс поликонденсации прерывают в начальной стадии при достижении смолой молекулярной массы 700—1000.

Фенолоальдегидные смолы, растворимые в углеводородных растворителях, относятся к одному из старейших классов синтетических смол, широко используемых для грунтовочных покрытий. Темный цвет, свойственный этим смолам, и хрупкость получаемых покрытий несколько ограничивают область их применения, но способность к модифицированию различными соединениями дает возможность использования их в сочетании с другими пленкообразующими материалами.

Для уменьшения хрупкости и увеличения адгезии к подложке фенолоальдегидные смолы пластифицируют маслами

или алкидными смолами. Одним из таких продуктов является смола 326, модифицированная канифолью и этерифицированная глицерином.

Фенольные смолы, растворимые в углеводородах и совместимые с маслами, можно получать, применяя при поликонденсации с формальдегидом вместо обычных фенолов алкил- или арилзамещенные фенолы. Алкильные или арильные группы значительно снижают полярность смол, в результате чего они утрачивают способность растворяться в спирте и растворяются только в углеводородных растворителях. Эти продукты называют «100%-ными фенольными смолами», так как они не содержат модифицирующих добавок. Адгезионная способность их выше, чем обычных фенолоальдегидных смол. Смолы на основе замещенных фенолов совмещаются с большинством пленкообразующих, применяемых в лакокрасочной промышленности, особенно с маслами и алкидными смолами, при этом алкилфенольные смолы сообщают покрытиям твердость, стойкость к воде и растворителям, а масла и алкидные смолы придают покрытиям эластичность и способность высыхать без нагревания. К числу наиболее распространенных алкилфенольных смол относится смола 101. На основе этой смолы и фенолоформальдегидной смолы 326 изготовляется лак ФЛ-032, используемый для антикоррозионных грунтовок ФЛ-03К и ФЛ-03Ж.

Водорастворимые фенолоальдегидные смолы получают путем взаимодействия фенолкарбоновых кислот с формальдегидом. В качестве фенолокислоты можно использовать продукт этерификации дифенилолпропана салициловой кислотой. Получаемые при этом смолы в исходном состоянии могут и не обладать водорастворимостью, но приобретают ее после обработки аммиаком, азотистыми основаниями и другими щелочными агентами.

Водоразбавляемые фенолоальдегидны смолы образуют при отверждении хрупкие покрытия, поэтому их пластифицируют водоразбавляемыми алкидными смолами. Смесь нейтрализуют аммиаком или аминами до требуемого значения pH, разбавляют обессоленной водой и получают водоразбавляемые лаки с содержанием нелетучих веществ 35—40% (масс.). Для водорастворимых эмалей и грунтовок, наносимых методами окунания и электроосаждения, применяется смола ВБФС-4, которая полностью растворяется в воде при разбавлении в пределах от 1 : 1 до 1 : 10.

Основные промышленные марки фенолоальдегидных смол и лаков: ЛБС-1, ЛБС-2, ЛБС-3, 101, 101Л, 106, 241, ФЛ-326, ФПФ-1, ФЛ-032 и др.

Полиуретановые смолы. Полиуретаны представляют собой продукты взаимодействия ди- или полиизоцианатов с двух- или многоатомными спиртами, содержащие в макромолекулах уретановые группы.

Образование полиуретанов происходит в процессе пленкообразования на холоду, при нагревании, под действием влаги воздуха с применением катализаторов или без них.

В качестве изоцианатов используется 2,4-толуилендиизоцианат — продукт 102Т. Вместо него можно применять диэтилсигликольуретан — ДГУ, получаемый при взаимодействии диэтиленгликоля с толуилендиизоцианатом. Этот продукт обладает пониженной токсичностью по сравнению с продуктом 102Т.

Покрытия на основе полиуретанов обладают очень высокой устойчивостью к истиранию, термо- и морозостойкостью, блеском, хорошими диэлектрическими свойствами. По стойкости к различным агрессивным воздействиям (газы, кислоты, щелочи, ароматические углеводороды) они превосходят большинство известных покрытий.

К недостаткам полиуретановых материалов следует отнести повышенную токсичность, сравнительную дороговизну, а также пожелтение покрытий при эксплуатации в атмосферных условиях.

Особую группу полиуретанов составляют уралкиды — модифицированные изоцианатом алкидные смолы.

Уралкидные смолы выгодно отличаются от обычных полиуретановых систем отсутствием свободных изоцианатных групп, технологичностью, меньшей токсичностью, легкостью пигментирования. Они хорошо растворимы в углеводородных растворителях, спиртах, кетонах, совместимы с нитратами целлюлозы, циклокаучуком, а также с жирными алкидными смолами. Уралкиды высыхают быстрее обычных алкидных смол такой же жирности.

Водорастворимые уралкидные смолы получаются на основе алкидных смол с повышенным содержанием карбоксильных групп, которые растворяют в кислородсодержащих растворителях, хорошо смешивающихся с водой. При нейтрализации карбоксильных групп аминами смолы приобретают неограниченную растворимость в воде.

Ниже приводятся промышленные марки полиуретановых лаков и смол.

Лак УР-231 двухкомпонентный, предназначается для окраски металлических изделий, эксплуатируемых в странах тропического климата.

Уралкиды УПЛТ-60, УПСТ-56, УЭФКТ-47 — полуфабрикатные смолы, используемые для изготовления эмалей и грунтовок.

Смолы ВУПФС-35 и ВУПФС-35А — растворы водорастворимых уралкидов в бутилцеллозольве. Предназначаются для изготовления эмалей и грунтовок, наносимых методом электроосаждения из водных растворов.

Эпоксидные смолы. Под названием «эпоксидные смолы» объединяют соединения, в составе которых имеется одна или несколько эпоксидных (этиленоксидных) групп.

Эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией, эластичностью, твердостью, химической стойкостью и другими ценными свойствами. Они могут быть модифицированы другими пленкообразующими или совмещены с ними, что еще более расширяет возможности их применения.

Эпоксидные смолы, полученные на основе дифенилолпропана, называются диановыми.

Эпоксидные диановые смолы подразделяются по молекулярной массе на низкомолекулярные (300—900), среднемолекулярные (900—2000) и высокомолекулярные (2000—4300).

Отечественной промышленностью в основном выпускаются диановые смолы следующих марок, используемые для производства эпоксидных лакокрасочных материалов: ЭД-16, ЭД-20, Э-40, Э-41, Э-233Р, Э-44, Э-49, Э-205. В последние годы стали использовать для изготовления лакокрасочных материалов смолы Э-23, ЭА, Э-45, Э-04 и ЭМ-34.

Сами по себе диановые смолы при нанесении на поверхность образуют термопластичные мягкие непрочные покрытия. Для придания эпоксидным смолам пространственной (сетчатой) структуры их необходимо отверждать. В качестве отвердителей применяют амины и их аддукты с эпоксидной смолой, полиамиды, многоосновные кислоты и их ангидриды, изоцианаты, низкомолекулярные фенолы- и аминоформальдегидные смолы.

С целью улучшения условий труда вместо токсичных аминов для отверждения эпоксидных смол рекомендуется использовать менее токсичные аддукты аминов с эпоксидной смолой. Наиболее широкое применение получил аддукт гексаметилендиамина со смолой Э-40, выпускаемый под маркой АЭ-4.

Широкое применение в качестве отвердителей находят низкомолекулярные полиамидные смолы (ПО-200, ПО-201 и ПО-300). Преимущества полиамидных отвердителей по сравнению с аминами — возможность более широкого варьирования соотношений компонентов, меньшая склонность к кратерообразованию, бóльшая жизнеспособность композиций и сравнительно низкая токсичность.

При отверждении эпоксидных смол полиизоцианатами происходит взаимодействие изоцианатных и гидроксильных групп смолы с образованием полиуретановой связи. Поэтому применение изоцианатов целесообразно для отверждения твердых эпоксидных смол с молекулярной массой более 1000, содержащих большое число гидроксильных групп.

Применение изоцианатных отвердителей обеспечивает эпоксидным покрытиям хороший блеск, высокую влагостойкость, кислотостойкость, хорошую адгезию. К воздействию щелочей эти покрытия имеют пониженную стойкость.

Большое значение для лакокрасочной промышленности имеют продукты модификации эпоксидных смол — эпоксиэфиры.

Эпоксидные смолы содержат эпоксидные и гидроксильные группы, которые способны взаимодействовать с кислотами, об-

разуя сложные эфиры. Эфиры жирных кислот высыхающих масел применяют как пленкообразующее вещество для грунтовок горячего и холодного отверждения, а эфиры невысыхающих масел — как пластификаторы.

Для получения эпоксиэфиров применяют эпоксидные смолы с молекулярной массой 800—1100.

К преимуществам эпоксиэфиров можно отнести их длительную жизнеспособность и способность высыхать на воздухе без добавления отвердителей.

Эпоксиэфиры образуют эластичные покрытия с достаточно высокой термостойкостью. По щелочестойкости эпоксиэфирные покрытия уступают эпоксидным, но превосходят алкидные покрытия. Эпоксиэфиры используют также в водоразбавляемых лакокрасочных материалах.

Кремнийорганические смолы. В лакокрасочной промышленности наибольшее применение из кремнийорганических смол находят полиорганосилоксаны. Их получают гидролизом алкил- или арилхлорсиланов или их смесей. Во избежание преждевременного образования продуктов сетчатой структуры гидролиз проводят в присутствии бутанола, который этерифицирует часть реакционноспособных силанольных групп. Получаемые в результате гидролиза полиорганосилоксаны имеют разветвленное строение и сравнительно небольшую молекулярную массу. Они хорошо растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах.

Полиорганосилоксаны отличаются высокими термо-, свето- и химической стойкостью. К их недостаткам можно отнести более низкие по сравнению с алкидными покрытиями механическую прочность и адгезию.

Промышленностью выпускаются кремнийорганические лаки марок КО-08, КО-85, КО-815, КО-921, применяемые для изготовления термостойких эмалей.

Смолы на основе виниловых полимеров. К наиболее широко применяемым для изготовления лаков и красок полимеризационным пленкообразующим относятся виниловые полимеры. К этой группе относятся полимеры и сополимеры винилхлорида, винилацетата, поливиниловый спирт и поливинилацетали. В качестве пленкообразующего для лакокрасочных материалов применяются хлорированные поливинилхлоридные смолы.

Нарушение регулярности структуры макромолекул перхлорвиниловой смолы при введении хлора сообщает этим смолам растворимость в таких растворителях, как сложные эфиры и кетоны.

В настоящее время в Советском Союзе изготавливаются поливинилхлоридные лаковые смолы средней вязкости ПСХ-ЛС и низкой вязкости ПСХ-ЛН. Перхлорвиниловые лакокрасочные покрытия практически высыхают при комнатной температуре в течение 2—3 ч, но полное высыхание покрытий происходит только через 7 сут вследствие удержания ими остаточного рас-

творителя. При горячей сушке процесс высыхания покрытия ускоряется, но во избежание деструкции пленкообразующего температура сушки не должна превышать 80 °С.

Основным недостатком перхлорвиниловых покрытий является склонность к деструкции под влиянием температуры и ультрафиолетового излучения. Первичная деструкция заключается в отщеплении хлористого водорода с образованием ненасыщенных соединений, подвергающихся окислению.

В дальнейшем появляются поперечные связи между цепями, и происходит окислительная деструкция полимера, вследствие чего он полностью утрачивает пластичность и растворимость. Уже при нагревании до 140—160 °С происходит заметное разрушение покрытий, сопровождающееся изменением цвета пленок вплоть до черного.

Для увеличения адгезии в состав перхлорвиниловых лаков добавляют алкидную смолу, а для повышения эластичности вводят пластификаторы (дибутилфталат, трикрезилфосфат, полихлордифенил, хлорпарафин). Хлорсодержащие пластификаторы повышают негорючесть и химическую стойкость покрытий. В качестве термостабилизаторов используют эпоксидированные масла (соевое, подсолнечное) и низкомолекулярные эпоксидные смолы (Э-40). Термостабилизаторы вводят преимущественно в атмосферостойкие материалы, эксплуатирующиеся при повышенной температуре. Их содержание в пересчете на перхлорвиниловую смолу составляет от 0,01 до 0,05 масс. ч.

При сополимеризации винилхлорида с другими мономерами, комбинируя состав и соотношение исходных мономеров и используя различные технологические режимы сополимеризации, можно получить сополимеры, покрытия на основе которых будут обладать новыми свойствами.

Для получения грунтовочных покрытий часто применяют сополимеры с содержанием 30—50% винилиденхлорида, обладающих хорошей растворимостью в лаковых растворителях.

В отечественной промышленности применяют сополимер марки ВХВД-40, содержащий 40% винилиденхлорида. По внешнему виду сополимер представляет собой порошок светло-желтого цвета, пленки сополимера бесцветны и прозрачны. Благодаря его хорошей эластичности к сополимеру не надо добавлять пластификаторы, а сравнительно высокое содержание сухого остатка в растворе и улучшенная адгезия к металлу по сравнению с перхлорвиниловыми смолами исключают необходимость добавления в лакокрасочные материалы алкидной смолы. Покрытия на основе сополимера ВХВД-40 обладают хорошей морозостойкостью (до температуры —40 °С) и в связи с отсутствием в их составе омыляемых алкидных пластификаторов превосходят перхлорвиниловые покрытия по химической стойкости.

Большое значение среди винилхлоридных сополимеров приобрели сополимеры винилхлорида с винилацетатом, обладающие

даже при небольшом содержании винилацетатных групп хорошей растворимостью во многих органических растворителях.

Наиболее удачное сочетание атмосферостойкости, химической стойкости и водостойкости с растворимостью и высокой прочностью достигается при сополимеризации 85—87% винилхлорида с 13—15% винилацетата. К их числу относится выпускаемый отечественной промышленностью сополимер А-15. Для улучшения адгезии покрытий и увеличения содержания сухого остатка при рабочей вязкости в состав лакокрасочных материалов на основе этих сополимеров добавляют алкидную или алкидно-акриловую смолу.

Для повышения химической стойкости вместо алкидной добавляют эпоксидную смолу Э-40. При омылении ацетатных звеньев сополимера А-15 получают частично омыленный сополимер А-15-0, обладающий вследствие наличия гидроксильных групп хорошей совместимостью с другими пленкообразующими. Сополимер способен в процессе горячей сушки покрытий взаимодействовать с изоцианатами и алкидными смолами, в результате чего получаются покрытия с разветвленной структурой, с повышенными стойкостью к нагреванию и действию растворителей, твердостью и адгезией.

На основе указанных выше винилхлоридных смол разработан ряд антикоррозионных грунтовок, эмалей и ингибированных лакокрасочных материалов.

К смолам на основе виниловых полимеров относятся поливинилацетали, являющиеся продуктами взаимодействия поливинилового спирта с альдегидами. Основное применение получил поливинилбутираль (бутвар), получающийся при взаимодействии поливинилового спирта с масляным альдегидом.

На основе поливинилбутираля изготавливают фосфатирующие грунтовки.

Акриловые смолы представляют собой продукты сополимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот или сополимеры этих эфиров с акриловой и метакриловой кислотами, их амидами, нитрилами и другими мономерами.

К ценным свойствам акриловых материалов относится возможность получения бесцветных лаковых покрытий, а также стойкость к атмосферному воздействию и воздействию высоких и низких температур. Путем соответствующего выбора исходных мономеров можно регулировать в широких пределах такие свойства акриловых покрытий, как твердость, эластичность, адгезию, светостойкость и т. п.

Полиакрилаты и полиметилакрилаты хорошо растворяются в ароматических и хлорированных углеводородах, кетонах, сложных эфирах уксусной кислоты; нерастворимы в спиртах, простых эфирах и алифатических углеводородах.

Они хорошо совмещаются с пластификаторами типа сложных эфиров фталевой и адипиновой кислот. Покрытие можно также пластифицировать сополимеризацией акриловой и мет-

акриловой кислот в разных соотношениях с исходным мономером.

Сополимеризация акрилатов и метакрилатов с определенными мономерами позволяет придать покрытиям повышенные адгезию, прочность и бензостойкость.

К числу сополимеров, широко применяемых для грунтовочных покрытий, относится сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты — смола БМК-5.

Лакокрасочные материалы на основе смолы БМК-5 быстро высыхают на воздухе, в чем имеют преимущество перед алкидными смолами.

Смолы на основе хлорсульфированного полиэтилена — каучукообразного полимера, получаемого при одновременном воздействии на полиэтилен хлора и диоксида серы. Наибольшее практическое применение имеет продукт с молекулярной массой 20 000—25 000, содержащий 1,3—1,7% серы и 26—29% хлора.

Хлорсульфированный полиэтилен растворим в ароматических и алифатических хлорированных углеводородах, образует эластичные покрытия, имеющие остаточную липкость. Его обычно отверждают в присутствии оксидов металлов (PbO, MgO), солей металлов и диаминов.

Отвержденные покрытия обладают высокими химической стойкостью, прочностью и эластичностью, сохраняющейся при низких температурах, и термостойкостью покрытий (до 140 °С). Эти смолы применяются для приготовления химически стойких покрытий.

Смолы на основе водных дисперсий полимеров. За последние годы широкое развитие получили так называемые водно-дисперсионные лакокрасочные материалы на основе синтетических латексов или водных дисперсий полимеров.

Под синтетическими латексами обычно подразумевают дисперсии полимеров в воде, образующиеся при эмульсионной полимеризации или сополимеризации. К синтетическим латексам относятся сополимеры стирола с бутадиеном, сополимеры производных акриловой и метакриловой кислот, полимеры и сополимеры винилхлорида и винилиденхлорида.

Основным преимуществом водно-дисперсионных лакокрасочных материалов является отсутствие органических растворителей в их рецептурах, дисперсной средой является вода. Водно-дисперсионные материалы легко наносятся на защищаемые поверхности различными методами: пневматическим распылением, кистью, наливом, валиком и т. п. В результате испарения воды покрытия довольно быстро отверждаются на воздухе.

К недостаткам этих материалов можно отнести низкую стойкость к действию грибковых микроорганизмов и низкую термостойкость.

Битумы. Наряду с синтетическими пленкообразователями, получаемыми при поликонденсации и полимеризации, до сих

пор еще находят применение природные пленкообразующие — битумы.

Природные и искусственные битумы представляют собой смолообразные вещества черного цвета, состоящие из смесей асфальтитов, углеводородных смол и продуктов их окисления и полимеризации.

К природным битумам относятся ископаемые продукты — асфальтиты, асфальты, асфальтовые породы. Из искусственных битумов наиболее распространенные нефтяные битумы и в меньшей степени — сланцевые битумы.

Наибольшее применение в лакокрасочной промышленности нашли окисленные битумы, обладающие повышенной температурой размягчения и хорошей совместимостью с другими пленкообразующими.

Битумы хорошо растворимы в растительных маслах и в ряде органических растворителей. К важнейшим положительным свойствам природных и искусственных битумов относятся высокая температура размягчения, стойкость к воздействию климатических факторов, воды и химических реагентов. Основными недостатками их являются термопластичность, приводящая к размягчению покрытий, и черный цвет, не позволяющий получать покрытия светлых тонов.

На основе битумов в лакокрасочной промышленности выпускают битумные лаки, эмали, мастики, компаунды.

Особую группу искусственных битумов составляют пеки: каменноугольные, буроугольные, торфяные, древесные и жировые. Пеки получают переработкой различных органических веществ методами пиролиза, крекинга или сухой перегонкой.

Пеки представляют собой твердые или полутвердые продукты от темно-коричневого до черного цвета.

Каменноугольный пек — продукт переработки каменноугольной смолы — не совмещается с растительными маслами, практически не растворяется в спирте и эфире, частично растворим в уайт-спирите, хорошо растворяется в ксилоле и сольвенте. На основе пека вырабатывают быстросохнущие безмасляные лаки.

В последнее время быстро расширяется использование битумов и пеков в сочетании с синтетическим пленкообразующим, особенно эпоксидным и полиуретановыми смолами. При этом битумы придают покрытиям высокую водо- и атмосферостойкость при сохранении присущих этим пленкообразующим высоких физико-механических адгезионных свойств.

Выпускаются также высококачественные лаки на основе каменноугольного пека, модифицированного эпоксидными и полиуретановыми смолами. Покрытия этим лаком отличаются износостойкостью и повышенной масло- и термостойкостью.

Смолы на основе эфиров целлюлозы. Эфиры целлюлозы представляют собой твердые аморфные пленкообразующие, способные при обычной температуре образовывать из растворов

в органических растворителях лакокрасочные покрытия. Высокая прочность образующихся покрытий обусловлена большой молекулярной массой эфиров целлюлозы и сравнительно высокой температурой их размягчения.

Эфиры целлюлозы подразделяются на простые и сложные. К простым эфирам относятся этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза; к сложным эфирам — нитрат целлюлозы, ацетат целлюлозы и ацетобутират целлюлозы.

В лакокрасочной промышленности наиболее широко применяют нитрат целлюлозы, выпускаемый под названием «лаковый коллоксилин». Лаковый коллоксилин растворим в ацетоне, сложных эфирах, этаноле. Он хорошо совмещается с растительными маслами, канифолью, синтетическими пленкообразующими. Основными недостатками лакового коллоксилина являются горючесть, низкая термостойкость и недостаточная светостойкость. Однако способность образовывать быстро высыхающие покрытия с хорошими физико-механическими и декоративными свойствами, а также высокая водостойкость обусловливают его широкое применение в лакокрасочной промышленности.

Ацетат целлюлозы по сравнению с нитратом целлюлозы имеет лучшие термостойкость и светостойкость, менее горюч, но покрытия имеют более низкую водостойкость, слабую адгезию к металлическим подложкам, ограниченную совместимость с другими пленкообразующими.

Ацетобутират целлюлозы по сравнению с нитратом целлюлозы менее горюч, характеризуется большей термо-, свето-, водо- и химической стойкостью. По сравнению с ацетатом целлюлозы лучше совмещается с пластификаторами и обладает более высокой атмосферостойкостью.

Этилцеллюлоза отличается малой горючестью, высокими термо-, морозо-, водо-, свето- и химической стойкостью. Совмещается с маслами и некоторыми полимерными пленкообразующими. Не совмещается с ацетилцеллюлозой, ацетобутиратом целлюлозы, сополимером винилхлорида, акриловыми смолами. Этилцеллюлоза образует эластичные прочные покрытия с высокими диэлектрическими свойствами.

Пигменты

Пигменты — высокодисперсные окрашенные порошки, нерастворимые в воде и в пленкообразующих веществах и имеющие высокий показатель преломления. При диспергировании в пленкообразующих пигменты образуют стабильные дисперсные системы — краски, грунтовки, эмали, — применяемые для получения защитных и декоративных лакокрасочных покрытий. По химическому составу пигменты разделяются на неорганические и органические; по происхождению — на природные (минеральные) и синтетические.

К основным характеристикам пигментов относятся укрывистость, красящая способность (интенсивность), цвет, кристаллическая структура, дисперсность, смачиваемость, маслоемкость, способность к взаимодействию с пленкообразующими веществами, диспергируемость, свето- и атмосферостойкость, химическая стойкость.

Большинство неорганических пигментов представляет собой оксиды, гидроксиды, соли металлов, имеющие кристаллическое строение. В качестве пигментов применяют также металлические порошки, технический углерод, графит [21, 24].

Пигменты получают следующими способами: осаждением из водных растворов (мокрый способ); возгонкой металлов с последующим окислением их паров; прокаливанием; комбинированным способом (осаждением с прокаливанием); механической переработкой природных материалов и пород. Иногда эти способы сочетают с термообработкой и обработкой химическими реагентами.

В данной главе рассматриваются только неорганические пигменты, применяемые в антикоррозионных лакокрасочных материалах.

Хроматные пигменты. Хромат кальция $CaCrO_4$ — порошок желтого цвета, растворим в воде (6—14 г/л при 20 °С в зависимости от содержания кристаллизационной воды), плотность его 2550 кг/м^3.

Хромат кальция существует в виде α- и β-дигидратов, моногидрата, полугидрата и безводного соединения. С повышением температуры растворимость хромата кальция всех форм резко снижается. Безводный хромат кальция образуется при температуре выше 300 °С. В качестве пигмента используется безводный хромат кальция, обладающий высокой термостойкостью и наименьшей растворимостью в воде.

Применяется хромат кальция в качестве антикоррозионного пассивирующего пигмента в термостойких грунтовках на основе кремнийорганических и эпоксидных связующих, а также как добавка к другим пассивирующим пигментам в антикоррозионных грунтовках на основе алкидных и фенольно-масляных лаков.

Хромат стронция $SrCrO_4$ — порошок лимонно-желтого цвета. Плотность 3750 кг/м^3, укрывистость 70—90 г/м^2, маслоемкость 43—47 г/100 г пигмента. Растворимость хромата стронция в воде — 0,8 г/л. Полностью растворяется в органических кислотах и разлагается щелочами. Обладает повышенной стойкостью к действию высоких температур (до 1000 °С). При более высоких температурах от хромата стронция отщепляется кислород, и он превращается в одноосновный хромат $2SrO \cdot Cr_2O_3$.

Хромат стронция кристаллизуется в виде моноклинических призм и пластинок, образующих пучки из длинных тонких игл. Из разбавленных растворов выделяются крупные кристаллы в

виде гексагональных призм, которые медленно превращаются в длинные иглы. Кристаллическая решетка хромата стронция близка по строению к решеткам хромата бария и кальция.

В основном хромат стронция применяется при изготовлении художественных и термостойких красок и антикоррозионных грунтовок, особенно на основе акриловых и водорастворимых смол, так как широко используемый хромат цинка в этих пленкообразующих проявляет тенденцию к желатинизации системы.

При использовании его в качестве антикоррозионного пигмента отмечается [25] его двоякое действие. С одной стороны, хромат стронция обладает более высокой растворимостью, чем хромат цинка, что обусловлено различием в структуре этих пигментов (хромат цинка имеет шаровидную структуру, а хромат стронция — игольчатую). При низкой объемной концентрации пигмента пленка связующего утоньшается на кромках игольчатых частиц пигментов и под воздействием воды быстро становится проницаемой из-за высокого гидростатического давления. С другой стороны, часть ионов стронция в покрывном слое удерживает ионы сульфата, что способствует предотвращению коррозии.

Хромат цинка. В качестве антикоррозионных пигментов применяются хроматы цинка двух типов: основные хроматы цинка и двойные соединения основных хроматов цинка и калия.

Из основных хроматов цинка известны: триоксихромат цинка (грунтовочный цинковый крон) $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ и тетраоксихромат цинка $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$. Из двойных соединений применяют также хромат цинка и калия (малярный крон).

Все указанные хроматы цинка резко различаются по растворимости в воде (г/л):

Двойной хромат цинка и калия (малярный цинковый крон)	1,4
Триоксихромат цинка	0,4—0,6
Тетраоксихромат цинка	0,01—0,05

Высокоосновные хроматы цинка имеют блеклый желтый цвет, бо́льшую маслоемкость (30—35 г/100 г пигмента), малую интенсивность, низкие укрывистость (160—180 г/м^2) и светостойкость.

Двойные хроматы цинка калия имеют насыщенную светло-лимонную окраску и характеризуются высокой укрывистостью (100—125 г/м^2) и светостойкостью. Плотность хроматов цинка 3410—3590 кг/м^3.

Хроматы цинка применяются в качестве пассивирующих пигментов в антикоррозионных грунтовках для защиты черных и цветных металлов. Торможение коррозионного процесса при использовании хроматов цинка зависит как от растворимости пигмента, так и от конкретных катионов, присутствующих в растворе. Пигмент с высокой растворимостью может обеспечить

хорошую защиту вначале, но при этом возникает опасность быстрого выщелачивания пигмента из краски, что приведет к потере защитных свойств. С другой стороны, при низкой растворимости пигмента, когда он не выщелачивается из пленки, не может быть достигнута концентрация хромата в воде, достаточная для торможения коррозионного процесса.

По мнению авторов работы [26], присутствующие в растворе ионы влияют не только на растворимость. Так, ионы цинка обеспечивают торможение катодного процесса на стали; хроматы цинка, являясь основными, реагируют с высококислотными связующими; растворимые хлориды, сульфаты и нитраты уменьшают защитную способность хроматов, однако в присутствии ионов цинка это влияние ослабляется.

Хромат бария-калия $BaK_2(CrO_4)_2$ окрашен в желтый или желто-зеленый цвет, кристаллизуется в правильной тетрагональной системе и состоит из довольно крупных частиц размером 5—10 мкм. Плотность 3650 кг/м³, маслоемкость 11,6 г/100 г пигмента, укрывистость и интенсивность незначительные.

В неорганических кислотах хромат бария-калия растворяется легко. Под действием воды из него постепенно выщелачивается весь хромат калия, хромат бария при этом остается в неизменном виде. Реакция водной вытяжки пигмента щелочная (pH 8), что характерно для хромата калия K_2CrO_4.

Хромат бария-калия — индивидуальное соединение, и исходные хроматы $BaCrO_4$ и K_2CrO_4 в свободном состоянии в нем не обнаруживаются. Образование двойной соли между $BaCrO_4$ и K_2CrO_4 основано на однотипности их химического строения и кристаллизации в одинаковой (ромбической) кристаллической системе. Хромат бария обладает очень низкой растворимостью в воде (0,0003%), хромат калия, наоборот, растворяется в воде хорошо.

Применяется хромат бария-калия преимущественно как антикоррозионный пигмент в грунтовках. Он совместим со всеми пигментами и связующими. Благодаря отсутствию основных групп он не реагирует с кислотами, входящими в состав связующих, и краски на его основе стабильны при хранении.

Было установлено [20], что благодаря высокому содержанию водорастворимого хромата хромат бария-калия обладает сильными пассивирующими свойствами по отношению к черным и цветным металлам. Поскольку этот пигмент не обеспечивает длительной защиты металла от коррозии, его необходимо применять как добавку к другим пигментам или наполнителям. Рекомендуется использовать хромат бария-калия в сочетании с труднорастворимыми хроматами и с фосфатными пигментами.

Хромат свинца $PbCrO_4 \cdot PbO$ — основной хромат, или оксихромат, свинца — порошок оранжевого цвета. Плотность 6750—6980 кг/м³.

Хромат свинца термостоек (не разлагается при нагревании до 600 °С), отличается атмосферо- и светостойкостью. Растворимость в воде очень незначительна — 0,05 мг/л.

Несмотря на наличие в его составе основной группы PbO, хромат свинца не вступает в реакцию с маслами. Поэтому механизм защитного действия хромата свинца, вероятно, объясняется пассивирующим действием его хромовокислых групп, которое очень незначительно, а также способностью свинца образовывать комплексные нерастворимые соединения.

Применять хромат свинца для защиты лакокрасочных покрытий следует на более поздней стадии, когда поверхность уже была запассивирована другими ингибиторами.

В неорганических кислотах хромат свинца растворяется полностью, и вследствие этого его пассивирующая способность повышается. Поэтому ряд авторов рекомендуют применять хромат свинца в покрытиях, предназначенных для защиты металлов в кислых средах, или в комбинации с кислыми фосфатами [27].

Хромат бария $BaCrO_4$ — порошок желто-лимонного цвета, растворимость в воде незначительная — 0,005 г/л.

Хромат бария является ценным антикоррозионным пигментом на более поздней стадии защиты, т. е. при длительной защите металлической поверхности. Для обеспечения же защиты в начальной стадии рекомендуется комбинировать хромат бария с такими пигментами, которые сразу же в начальный период образуют эффективные ингибирующие комплексы (фосфаты хрома и цинка, тетраоксихромат цинка, хромат кальция), или предварительно наносить на поверхность слой фосфатирующей грунтовки.

Положительным качеством хромата бария является его способность связывать большое количество ионов SO^{2-}_4, образующихся в промышленных районах из дымовых газов, и превращать их в труднорастворимый сульфат бария.

Применяется в грунтовках на основе связующих, которые обладают незначительным водопоглощением, например на основе эпоксидных смол, отвержденных аминами.

Фосфатные пигменты. Фосфат хрома $CrPO_4 \cdot nH_2O$ — порошок светло-зеленого цвета, представляет собой кристаллогидрат средней соли ортофосфорной кислоты. Фосфат хрома кристаллизуется с шестью молекулами воды, при нагревании до 105 °С теряет 2,5—3 моль воды. Как правило, в качестве антикоррозионного пигмента используется продукт кристаллизации с тремя молекулами воды.

Фосфат хрома нетоксичен, практически нерастворим в воде и органических растворителях, стоек к кислотам и щелочам; средний размер частиц 0,6 мкм, плотность 2370 кг/м^3.

Фосфаты рекомендуется применять в качестве антикоррозионного пигмента в комбинации с активными хроматами, так как на начальной стадии воздействия агрессивной среды фос-

фаты действуют замедленно. Для этой цели оказывается достаточным введение небольших количеств хроматов цинка или стронция. Эти комбинации реагентов препятствуют воздействию хлора и сульфирующих агентов. Обычно ионы Cl^- и SO_2^{2-} проникают через поры трехмерных структур покрывного слоя, а трехвалентные фосфаты образуют труднорастворимые основные фосфаты с оксигидратами металла, что способствует упрочнению сетчатого трехмерного покрывного слоя и предотвращению проникновения агрессивных ионов хлора и SO_2^{2-}.

Фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ ($x=2$—4) — порошок белого цвета, плотность 3000 кг/м^3.

Фосфат цинка нетоксичен и рекомендуется для использования в грунтовках и однослойных покрытиях для повышения адгезии и улучшения защитных свойств. Ингибирующее действие фосфата цинка основано на возможности образования защитных гидратных комплексов фосфата цинка. Это обусловлено тем, что под действием влаги на фосфаты образуются продукты гидролиза, способные образовывать защитные слои.

Ионы фосфата образуют на железе защитный слой, состоящий из основного фосфата железа.

Действие слаборастворимых фосфатных пигментов усиливается, если их комбинируют с хроматными пигментами. Действие таких смесей основано на пассивирующих свойствах ионов хромата из труднорастворимых хроматных пигментов, а также на улучшение стойкости хроматных слоев.

Антикоррозионные пименты, обладающие основными свойствами. Среди антикоррозионных пигментов, обладающих основными свойствами, ранее широко применялся свинцовый сурик $2PbO \cdot PbO_2$. Однако вследствие токсичности свинецсодержащих соединений и в связи с ужесточением требований по повышению безопасности производства и охраны окружающей среды их применение резко сократилось. Поэтому в данном разделе они не рассматриваются.

Цианамид свинца $PbCN_2$ — основной пигмент лимонно-желтого цвета. Частицы пигмента состоят из игольчатых кристаллов орторомбической формы размером до 5 мкм [24]. Плотность цианамида свинца 6000—6200 кг/м^3, маслоемкость 18—24 г/100 г пигмента. В воде практически нерастворим, однако подвергается медленному гидролизу с образованием оксида свинца и аммиака (или карбоната аммония). В кислотах растворяется легко.

Не обладая пассивирующим и окисляющим действием, цианамид имеет склонность к мылообразованию, однако это не приводит к загустеванию красок, так как реакция протекает в пленке только при доступе воздуха.

Пленки на основе цианамида свинца набухают несколько сильнее и легче разрушаются под действием морской воды и водяных паров, чем пленки на основе свинцового сурика. Благо-

даря игольчатой структуре его частиц цианамид свинца не оседает и не расслаивается в красках.

Плюмбат кальция Ca_2PbO_4 — активный антикоррозионный пигмент, обладающий основными свойствами. Порошок светло-кремового цвета. Плотность 5700 кг/м³, маслоемкость 19 г/100 г пигмента. Разлагается в присутствии даже очень слабых кислот.

Защитные свойства плюмбата кальция обусловлены его основностью и окислительными свойствами, а также склонностью к мылообразованию. Наряду с анодной защитой плюмбат кальция замедляет катодный процесс на стальной поверхности, предотвращая локализацию восстановленного водорода, вызывающего обычно образование пузырей под пленкой.

Плюмбат кальция имеет низкую плотность, практически нерастворим в воде и может содержать до 50% примесей без снижения защитного действия.

Основной силикохромат свинца $3PbO \cdot SiO_2 \cdot PbO \cdot PbCrO_4$ — пигмент оранжевого цвета. Плотность 3500—4100 кг/м³ [28], маслоемкость 20—25 г/100 г пигмента. В воде и кислотах нерастворим. Стабилизирующие свойства силикохромата свинца позволяют отнести его к эффективным антикоррозионным пигментам.

Цинковые белила ZnO — пигмент, обладающий основными свойствами [28]. В воде цинковые белила нерастворимы, в кислотах и щелочах растворяются. Укрывистость цинковых белил 110—140 г/м², маслоемкость 12—16 г/100 г пигмента. В отечественной промышленности цинковые белила производятся из металлического цинка, а также из цинксодержащего сырья и отходов.

Установлено, что формы и размер частиц цинковых белил оказывают большое влияние на их свойства, в первую очередь на атмосферостойкость покрытий и их способность к мелению. С уменьшением размера частиц увеличивается кроющая и разбеливающая способность белил и одновременно повышается их фотохимическая активность. Для достижения высокой атмосферостойкости пленок частицы цинковых белил должны быть игольчатой формы и иметь размер 0,4—0,6 мкм.

Цинковые белила, полученные из цинксодержащего сырья, имеют частицы игольчатой формы. Цинковые белила, получаемые из металлического цинка, выпускаются различных марок с содержанием оксида цинка от 98 до 99,7%. Основные примеси — оксиды кадмия и свинца (0,015—0,3%), водорастворимые соли (0,1—0,5%) и металлический цинк (0,04—0,06%). Цинковые белила, получаемые из цинксодержащего сырья, содержат 91—95% оксида цинка и большое количество оксидов свинца и водорастворимых солей. Чистый оксид цинка имеет слабощелочную реакцию. Несмотря на то что в условиях промышленного изготовления поверхность оксида цинка адсорбирует различные газы, значение pH водных вытяжек из оксида

цинка различных марок составляет 7—8. Будучи амфотерным веществом, оксид цинка нейтрализует кислоты и основные продукты и, следовательно, продукты разрушения связующего в лакокрасочной пленке. Благодаря этому предотвращается старение пленок и уменьшается способность красок к мелению.

Оксид цинка и продукты его взаимодействия со связующим оказывают влияние на сушку покрытий: иногда они замедляют сушку в начальный период, т. е. на стадии «высыхания от пыли», но всегда способствуют ускорению высыхания покрытия в нижних слоях, уменьшают остаточную липкость, повышают твердость готовой пленки и уменьшают тенденцию к сморщиванию, которое обусловлено высыханием пленки с поверхности. Это свойство оксида цинка имеет большое значение при использовании его в быстровысыхающих грунтовках и эмалях [20].

Железооксидные пигменты — пигменты, окраска которых обусловлена присутствием в них одного из оксидов железа. Железооксидные пигменты бывают желтые, красные и черные. Железооксидные пигменты делятся на природные и синтетические. По химическому составу они представляют собой оксид железа, гидроксид железа или смешанный оксид Fe_3O_4. Из природных красных железооксидных пигментов широко применяются железный сурик и мумия [20].

Железный сурик представляет собой природный оксид железа с примесью небольших количеств глинистых веществ и кварца.

Содержание оксида железа в сурике составляет 75—87%. Плотность сурика 3660—4460 кг/м³, маслоемкость 14—21 г/100 г пигмента. Железный сурик обладает высокой укрывистостью (10—20 г/м²) и интенсивностью, стоек к действию света, атмосферных влияний, а также к действию щелочей и слабых кислот.

Для получения железного сурика используют ряд железных руд, богатых оксидом железа, главным образом красные железняки. Они отличаются плотной структурой, поэтому для применения в качестве пигментов их нужно предварительно тщательно размолоть. Можно использовать также бурые железняки, болотные руды, гидрогематиты. Эти руды отличаются большой дисперсностью и мягкой текстурой. Они содержат значительное количество связанной и адсорбированной воды, для удаления которой необходимо прокаливание при высокой температуре.

Железный сурик широко применяют для грунтовок на основе различных связующих: масляных, алкидных, эпоксидных и др.

Мумии делят на светлые и темные, обыкновенные и бокситные. Светлыми называют мумии, содержащие 20—35% Fe_2O_3, темными — 35—70% Fe_2O_3. Бокситные мумии содержат значительные количества оксида алюминия. Мумии отличаются вы-

сокой свето- и атмосферостойкостью, стойки к действию химических агентов; в азотной и серной кислотах растворяются с трудом, в соляной кислоте растворяются полностью только при кипячении. Мумии обладают высокой укрывистостью (15—30 г/м²). Маслоемкость обыкновенных мумий составляет 19—33, бокситных 14—18 г/100 г пигмента. Получают мумии обжигом болотных руд и высокожелезистых бокситов при высокой температуре.

Из синтетических железооксидных пигментов широко применяют красный железооксидный пигмент, менее распространены желтый и черный железооксидные пигменты.

Красные железооксидные пигменты по химическому составу представляют собой оксид железа (содержание в пигментах Fe_2O_3 — 95—98%). Плотность пигмента 4800—5000 кг/м³; укрывистость очень высока и составляет 4—6 г/м², маслоемкость 20—30 г/100 г пигмента.

Красный железооксидный пигмент так же, как и железный сурик, сочетается со связующими всех видов, поэтому широко применяется в грунтовочных покрытиях, красках и эмалях разных типов.

Черный железооксидный пигмент. Синтетический черный железооксидный пигмент, по химическому составу представляющий собой оксид Fe_3O_4, отличается от природного магнетита более высокими пигментными свойствами — насыщенным синевато-черным цветом, высокими укрывистостью и красящей способностью, свето- и атмосферостойкостью; обладает ферромагнитными свойствами, сильно зависящими от условий его получения. Плотность пигмента 4730 кг/м³; маслоемкость — 28 г/100 г пигмента; средний размер частиц 0,25—0,5 мкм. Растворяется в слабых кислотах, некоторых органических кислотах, но с трудом поддается воздействию концентрированной азотной кислоты; не растворяется в аммиаке. При прокаливании с доступом воздуха легко окисляется, переходя в красный оксид железа [21].

Находит применение для грунтовочных и покрывных красок по металлу, когда пленка должна обладать высокой механической прочностью; в водоэмульсионных и известковых красках, а также для подцветок различных красок вместо технического углерода, который имеет тенденцию всплывать на поверхность пленки.

Желтый железооксидный пигмент представляет собой моногидрат оксида железа FeO(OH) α-формы (гетит). Промышленностью выпускается желтый железооксидный пигмент следующих марок: Ж-0, Ж-1 и Ж-2 соответственно охристо-желтого, табачно-желтого и темно-охристо-желтого цвета. Следует отметить, что чем выше дисперсность, тем светлее оттенок [21]. Средняя величина частиц 0,2—0,6 мкм, удельная поверхность 11,2 м²/г. Не растворяется в воде, щелочах, уксусной кислоте, легко растворяется в минеральных кислотах;

при нагревании выше 180—220 °С начинает терять воду, при 270—300 °С быстро переходит в красный оксид железа. Имеет высокую красящую способность (почти такую же, как у свинцового крона), свето- и атмосферостоек. Применяется для изготовления красок и эмалей всех типов с разными пленкообразователями.

В смесях с синими пигментами имеет зеленый цвет разных оттенков; в смеси с каолином и другими наполнителями (в соотношении 1:7 и 1:8) — желтый цвет (искусственная охра). Кроме того, желтый железооксидный пигмент применяется для переработки в красный железооксидный пигмент.

Другие пигменты. Большую роль в антикоррозионных лакокрасочных материалах имеют такие пигменты, как оксид хрома и технический углерод.

Оксид хрома. Пигментный оксид хрома по химическому составу представляет собой почти чистый оксид хрома (99—99,5%). Цвет — оливково-зеленый с разными оттенками от желтоватого до синеватого. Пигмент обладает высокой укрывистостью, а также свето-, термо-, атмосферостойкостью и стойкостью к действию агрессивных газов. Оксид хрома нерастворим в воде, трудно растворим в кислотах и щелочах, легко окисляется расплавленными окислителями (нитритами, перхлоратами), воздухом в присутствии щелочей, горячими растворами окислителей.

Оксид хрома применяют для изготовления грунтовок, термостойких и химически стойких красок и эмалей.

Оксид хрома получают термическим или осадочно-прокалочным способом. Первый способ основан на восстановлении бихромата калия серой, второй — на получении оксида гидроксида хрома с последующим прокаливанием.

Пигмент выпускается нескольких марок и сортов: пигментный (сортов ОХП-1 и ОХП-2), пигментный светлый (сортов ОХПС-1 и ОХПС-2) [21].

Технический углерод — искусственно получаемый пигмент, содержащий от 88,0 до 99,9% углерода, а также примеси кислорода и водорода. Химический состав и свойства пигментов различных марок зависят от исходного сырья и способов их получения.

По размеру частиц (от 10 до 600 нм) технический углерод занимает особое место среди пигментов. Наиболее высокую дисперсность имеет газовый канальный (диаметр частиц 10—40 нм). С уменьшением диаметра частиц до 25 нм черный цвет становится более глубоким, а красящая способность возрастает; дальнейшее уменьшение диаметра частиц приводит к постепенному снижению красящей способности пигмента.

Частицы технического углерода не имеют пор; маслоемкость его зависит только от суммарной поверхности частиц и с уменьшением их размеров возрастает. Устойчив к действию кислот, щелочей, свету, высоким и низким температурам. Практически

полностью поглощает свет в видимой части спектра, сильно поглощает свет в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Поглощение пигментом ультрафиолетовых лучей защищает пленкообразующее от разрушения, поэтому пигментированные покрытия являются наиболее атмосферостойкими.

Технический углерод широко применяется в лакокрасочной промышленности для приготовления черных и серых красок и эмалей. В грунтовку его вводить не рекомендуется из-за возможного ускорения коррозии металла.

Металлические пигменты. Пигменты этой группы — порошки металлов, из которых наиболее широко применяются алюминиевая пудра и цинковая пыль. Ограниченное применение имеют бронзовые пудры и свинцовый порошок. Металлические пигменты по ряду свойств (электропроводность, теплостойкость, отражательная способность и др.) существенно отличаются от большинства неорганических пигментов, представляющих собой соли или оксиды. Это обусловливает и некоторые специфические области их применения. Так, при достаточном наполнении металлическими пигментами лакокрасочные покрытия приобретают электропроводящие свойства и применяются для защиты электросварных конструкций, в печатных электрических схемах, а при наполнении цинковой пылью — в качестве протекторных грунтовок [21].

Алюминиевая пудра — тонко измельченные, легко мажущиеся частицы алюминия пластинчатой формы, имеющие серебристо-серый цвет. Содержание металлического алюминия в пудрах составляет 82—92, добавки органических веществ — 3—4%. Плотность 2500—2550 кг/м^3, укрывистость 10 г/м^2. Высокодисперсные сорта проходят через сито № 0075 без остатка. Чешуйчатые частицы алюминиевой пудры, покрытые «смазкой» (стеариновая или олеиновая кислота, парафин, минеральные или растительные масла), обладают способностью всплывать в нанесенном слое лакокрасочного материала и располагаться параллельно поверхности, перекрывая друг друга. Это свойство пудры, называемое «листованием», в значительной степени зависит от состава пленкообразующего и растворителя. Наилучшее листование обеспечивается при использовании парафина. В материалах, содержащих ароматические растворители (толуол, ксилол), частицы пудры всплывают лучше, чем в красках, содержащих уайт-спирит.

Алюминиевая пудра взаимодействует с кислотами и щелочами, поэтому ее применяют только с нейтральными пленкообразующими. Краски с алюминиевой пудрой при хранении быстро загустевают, и она теряет способность к всплыванию. Поэтому алюминиевая пудра поставляется потребителю в сухом виде или в виде паст (алюминия — 63%, стеариновой кислоты — 2%, органического растворителя — 35%). Чешуйчатую алюминиевую пудру и алюминиевую пасту для лакокрасочной промышленности получают сухим или мокрым размолом гра-

нулированного порошка алюминия или отходов листового металла в шаровых мельницах непрерывного действия с цилиндрическим барабаном и стальными шарами. Сухой размол проводят в присутствии добавок (стеарин, парафин и др.) в среде инертного газа.

При получении алюминиевых паст процесс измельчения гранулированного порошка алюминия ведут в присутствии избытка растворителя и ПАВ. Образуются густые пасты, которые затем отжимают на фильтр-прессе.

Алюминиевая пудра благодаря высокой укрывистости и яркому металлическому блеску находит широкое применение при приготовлении красок и эмалей с высокой отражательной способностью, повышенной термостойкостью и пониженной проницаемостью для газов, воды и коррозионно-активных агентов. Их используют для окраски бензохранилищ, вагонов-холодильников, строительных конструкций и т. д.

Промышленностью выпускается алюминиевая пудра двух марок: ПАП-1 и ПАП-2.

Цинковая пыль — порошок серого цвета, представляющий собой почти чистый цинк (95—97%), содержащий оксид цинка (2—4,5%) и незначительные примеси свинца, кадмия, железа, кремния. Очень небольшая часть цинка (до 0,1%) находится в виде хлорида и сульфата.

Цинковую пыль получают двумя способами: распылением расплавленного металла и конденсацией паров цинка.

Цинковая пыль, получаемая первым методом, состоит из сравнительно монодисперсных сферических частиц. Удельная поверхность частиц 1—3 $м^2/г$.

Цинковая пыль, полученная по второму методу, содержит повышенное количество оксида цинка и имеет частицы неправильной формы. Плотность цинковой пыли 7000 $кг/м^3$, при хранении красок образуются плотные осадки.

Цинковая пыль вступает во взаимодействие с влагой и карбоксилсодержащими компонентами пленкообразующих. Поэтому все работы следует проводить в отсутствие влаги, а при использовании одноупаковочных лакокрасочных материалов рекомендуется применять пленкообразующие с низким кислотным числом.

Основное применение цинковая пыль находит при изготовлении протекторных грунтовок (на основе синтетических смол, водных растворов силикатов или водно-дисперсных пленкообразующих веществ), применяемых для катодной защиты железа и стали от коррозии. Содержание цинковой пыли в таких грунтовках составляет 95—97% (масс.).

Цинковая пыль выпускается в виде порошка шести марок: ПЦ-1, ПЦ-2, ПЦ-3, ПЦ-4, ПЦ-5 и ПЦ-6.

Бронзовые пудры представляют собой продукты тонкого измельчения меди или сплавов меди с цинком, частицы которых имеют лепесткообразную форму: цвет — от красного или розо-

вого до золотисто-желтого. Форма частиц — чешуйчатая; укрывистость меньше, чем у алюминиевой пудры, что объясняется большей плотностью бронз. Они, так же как и алюминиевая пудра, защищают пленкообразующие в покрытиях от воздействия ультрафиолетовых лучей. Порошки, получаемые электролизом, обычно содержат 99,5% Cu, незначительные примеси Fe, Pb, а также оксиды меди. Плотность 1250—1800 кг/м³, основной размер частиц менее 20 мкм.

Бронзовые порошки применяют в покрытиях для защиты от коррозии и придания изделиям декоративного вида.

Наполнители

Наряду с пигментами очень важными компонентами в грунтовках и эмалях являются наполнители [21, 28].

Наполнители значительно дешевле большинства пигментов, и их часто добавляют в лакокрасочные материалы для снижения стоимости. Однако путем тщательного подбора соответствующих пигментов и наполнителей можно значительно улучшить такие характеристики лакокрасочных материалов, как вязкость, розлив, уменьшить оседание пигментов, повысить механическую прочность и атмосферостойкость покрытий.

К наполнителям, применяемым в лакокрасочной промышленности, предъявляется ряд требований: высокие дисперсность и степень белизны, низкая маслоемкость, небольшие плотность и твердость, минимальное содержание водорастворимых примесей, дешевизна и доступность сырья. Низкое содержание водорастворимых примесей — необходимое условие применения наполнителей для защитных покрытий. Наполнители с малой плотностью меньше склонны к образованию плотных, трудноперемешиваемых осадков в грунтовках при хранении.

Ниже приведены некоторые свойства наполнителей:

	Показатель преломления	Плотность, кг/м³	Маслоемкость, г/100 г пигмента	pH водной вытяжки
Тальк	1,58	2730—2850	25—60	9—10
Кальцит	1,60	2710	10—14	9—10
Барит	1,64	4500	6—10	8—9
Доломит	1,62	2850	15—19	10
Каолин	1,60	2540—2600	13—20	5—8
Слюда	1,59	2740—2880	20—50	<9

Для производства основной массы наполнителей в качестве сырья используются природные материалы: лишь небольшое количество наполнителей (бланфикс, осажденный мел) приготавливают синтетически.

Значительная часть природных наполнителей после очистки и измельчения подвергается дополнительному измельчению — микронизации.

Ниже рассматриваются свойства наполнителей.

Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ относится к силикатным минералам. В природе тальк в чистом виде встречается крайне редко. Состав талька в различных месторождениях отличается по содержанию SiO_2 (от 52 до 62%) и MgO, (от 23,5 до 33,5%). Примесями являются CaO, Al_2O_3 и оксиды железа. Кристаллы талька имеют пластинчатую, игольчатую или волокнистую форму.

Тальк очень мягкий минерал, однако примеси могут заметно изменять его свойства. Весьма инертен, нерастворим в воде и неорганических кислотах, термостоек.

Ценной особенностью талька как наполнителя лакокрасочных систем является способность хорошо смачиваться неводными пленкообразующими веществами и легко в них диспергироваться, придавать структурную вязкость краскам, способствовать упрочнению пленок, улучшать адгезию. При длительном хранении лакокрасочных материалов тальк способствует образованию рыхлых, легко перемешиваемых осадков.

Тальк получают механическим измельчением предварительно высушенной горной породы — талькита или флотационного концентрата, выделенного при обогащении горной породы талькомагнезита с последующими размолом и классификацией в мельницах для сухого размола с воздушной сепарацией. Для получения высокодисперсных сортов талька (микроталька) его дополнительно измельчают в струйных мельницах. Микротальк для лакокрасочной промышленности выпускается следующих марок: МТ-ЭГС, МТ-КШС и МТ-ГШМ.

Кальцит — кристаллический карбонат кальция $CaCO_3$, содержит 56% CaO и 44% CO_2. Получают кальцит из известняка, при этом основной примесью является карбонат магния, присутствующий в виде двойной соли $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ — доломита, а также оксиды алюминия и железа. Кальцит обладает малой химической активностью и низкой гидрофильностью. Он способствует предотвращению растрескивания покрытий, особенно в сочетании с алкидными смолами.

Кальцит сравнительно плохо диспергируется в лаках на органических растворителях, поэтому для улучшения диспергируемости рекомендуется поверхностная обработка его стеариновой кислотой или другими гидрофобизаторами (до 0,5%) в процессе измельчения в струйных мельницах.

Кальцит применяется в композициях для атмосферостойких покрытий, но особенно рекомендуется там, где требуются повышенные прочность и твердость. Его также используют в антикоррозионных грунтовках, эксплуатируемых в среде, содержащей кислые газы (SO_2, H_2S).

Доломит является карбонатом кальция-магния, содержит 54,35% $CaCO_3$ и 45,65% $MgCO_3$. Встречается в природе в виде довольно чистого минерала (до 99,5% $CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Из примесей в доломите обнаруживаются кремнезем, глинозем и оксид железа.

По химическим свойствам доломит практически равноценен кальциту. Микродоломит имеет устойчивый белый цвет, хорошо диспергируется, является атмосферостойким. Высокая атмосферостойкость доломита объясняется способностью гидроксидов кальция и магния образовывать при участии карбоксильных групп, связующего и диоксида углерода воздуха трудно-растворимые соли, которые обладают свойствами ингибирующих комплексов.

Каолин — является гидратированным силикатом алюминия $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Состав каолина 46—48,5% SiO_2, 36,5—38,5% Al_2O_3. Получают каолин из природного минерала каолинита.

Каолин относится к немногим наполнителям, которые хорошо смачиваются как водой, так и органическими малополярными жидкостями. Каолин стоек к воздействию воды, воздуха, диоксида углерода и нагреванию.

Недостатком каолина является то, что он способствует растрескиванию пленок, поэтому его редко применяют в виде единственного наполнителя. Его рекомендуется применять с тальком в соотношении 1 : 1, с кальцитом, а для предотвращения образования трещин — со слюдой.

Барит $BaSO_4$ получают из природного материала барита (тяжелого шпата). Осажденный сульфат бария называется бланфиксом. Лишь из немногих месторождений барит может быть использован как наполнитель непосредственно после измельчения. В большинстве случаев приходится подвергать барит дополнительной обработке (отбелке) для удаления щелочных примесей и обесцвечивания.

Барит — наиболее тяжелый из наполнителей, плотность его 4500 кг/м³. Находит ограниченное применение, так как из-за высокой плотности образует в лакокрасочных системах плотные, трудноразмешиваемые осадки.

Слюда — алюмосиликат калия. В природе встречается в виде минералов, содержащих 43—45% SiO_2, 35—37% Al_2O_3, 9,5—11,5% K_2O и небольшие количества примесей. Практически единственный наполнитель с частицами пластинчатой формы, сохраняющейся даже при очень сильном измельчении.

Для получения наполнителя обычно используют отходы технической слюды, применяемой в основном как электро- и теплоизоляционный материал, а также мелкопластинчатые породы, используемые для изготовления клееной слюды. Переработка заключается в сухом или мокром помоле. Выпускается также микронизированная слюда, измельченная на струйных мельницах.

Слюду широко используют как наполнитель в грунтовках, способствующий повышению атмосферостойкости, адгезии и эластичности покрытий и препятствующий образованию плотных осадков при хранении лакокрасочных материалов.

Лакокрасочные материалы на основе различных пленкообразующих

В настоящее время до 80% всех защитных и декоративных покрытий, применяемых в мире, в том числе и в СССР, являются лакокрасочными.

Лакокрасочные покрытия имеют ряд преимуществ перед другими видами защитных покрытий. К ним относятся:

простота нанесения и возможность применения для защиты оборудования и металлоконструкций больших габаритов и сложной конфигурации;

возможность ремонта лакокрасочного покрытия непосредственно на месте эксплуатации;

возможность сочетания лакокрасочного покрытия с другими методами защиты, что позволяет использовать его в более жестких условиях эксплуатации;

более низкая стоимость по сравнению с другими видами защитных покрытий.

Атмосферостойкость и особенно химическая стойкость лакокрасочных покрытий определяются главным образом свойствами пленкообразующего, которые были рассмотрены выше. В настоящем разделе будут рассмотрены лакокрасочные материалы, приготавливаемые на основе пленкообразующих различных типов.

Учитывая, что одной из основных тенденций развития современной лакокрасочной промышленности является стремление уменьшить или полностью исключить применение пожароопасных и токсичных органических растворителей, созданы и выпускаются новые прогрессивные материалы. К ним относятся водорастворимые материалы и порошковые краски, т. е. лакокрасочные системы, полимеризуемые непосредственно на защищаемой поверхности, которые также будут рассмотрены в этом разделе.

Алкидные лакокрасочные материалы

Покрытия на основе алкидных смол обладают высокой атмосферостойкостью, эластичностью, хорошей адгезией к окрашиваемой поверхности. К недостаткам их можно причислить продолжительность сушки при нормальной температуре, невысокую водо- и химическую стойкость. При повышенной температуре сушки атмосферостойкость алкидных покрытий значительно повышается [22, 29].

Отечественной промышленностью выпускается очень широкий ассортимент алкидных лакокрасочных материалов. Эмали в большинстве случаев выпускаются различных цветов.

Эмали ГФ-230 применяются для бытовых целей, для окраски различных металлических изделий, эксплуатируемых внутри помещения. Выпускаются 25 цветов.

Эмали ПФ-115 применяют для окраски металлических и деревянных изделий и объектов, эксплуатируемых в атмосферных условиях и внутри помещения. Большое распространение имеют эмали ПФ-115 на железнодорожном и городском транспорте для окраски подвижного состава, локомотивов, вагонов метрополитена, троллейбусов и др. Выпускаются 20 цветов.

Эмали ПФ-1126 применяются для окраски наружных поверхностей оборудования и металлоконструкций, эксплуатируемых в атмосферных условиях.

Эмаль ПФ-1189 — двухкомпонентная, серого цвета, состоящая из полуфабриката — пентафталевой эмали и алюминиевой пудры ПАП-1 и ПАП-2.

Основное назначение эмали — окраска стальных конструкций, эксплуатируемых в атмосферных условиях в умеренном климате. Двухслойное покрытие эмалью ПФ-1189 сохраняет защитные свойства и защищает стальные конструкции от коррозии во время транспортирования и проведения монтажных работ в течение 1 года.

Большое распространение имеют алкидные грунтовки ГФ-0119, ГФ-021, ГФ-031, ПФ-0142. Подробно свойства этих грунтовок будут рассмотрены далее.

Из алкидно-стирольных лакокрасочных материалов промышленностью выпускаются эмали МС-17 различных цветов: черная — для окраски деталей и узлов шасси, светло-серая — для окраски автомобильных двигателей, молотковые эмали МС-160 разных цветов.

Из алкидно-акриловых эмалей основное применение имеет эмаль АС-182 для окраски сельскохозяйственных машин и тракторов.

Эмали и лаки на основе модифицированных карбамидоформальдегидных смол, отверждаемые при 110—140 °С, образуют твердые покрытия, обладающие хорошей адгезией к металлам, светостойкостью, защитными свойствами при эксплуатации в атмосферных условиях. К ним относятся: эмаль МЧ-123 черная, применяемая для окраски деталей, рам, колес и радиаторов автомобилей; эмали МЧ-240, МЧ-240 ОПМ, МЧ-277, используемые для окраски приборов.

По сравнению с алкидными и карбамидоалкидными лакокрасочные материалы на основе смесей меламиноформальдегидных и алкидных смол обладают более высокой свето-, атмосферо-, термостойкостью. Меламиноформальдегидные эмали широко применяют в автомобильной промышленности для

окраски легковых и грузовых автомобилей (МЛ-1110, МЛ-197, МЛ-12, МЛ-152, МЛ-1121 и МЛ-1195), в станко- и приборостроении (МЛ-242, МЛ-279, МЛ-283, МЛ-1156).

Фенолоформальдегидные лакокрасочные материалы

Из лакокрасочных материалов на основе резольных фенолоформальдегидных смол широкое распространение имеет бакелитовый лак марки ЛБС-1. Его применяют для защиты теплообменной и другой аппаратуры от воздействия технической горячей воды, растворов кислот (слабой и средней концентрации) и солей, а также для окраски нефте- и бензобаков. После нанесения на поверхность пленку лака подвергают бакелизации, т. е. термической обработке по специальному режиму с постепенным повышением температуры до 160 °С, в результате чего образуется полимер сетчатой структуры [29].

Достоинством фенолоформальдегидных смол является их высокая твердость, стойкость к воде, нефтепродуктам и различным химически агрессивным средам. Однако в качестве лакокрасочных материалов они находят ограниченное применение из-за хрупкости получаемой пленки, слабой адгезии и неустойчивости к механическим воздействиям, которая объясняется высокими внутренними напряжениями в покрытии. Для устранения этого недостатка вводят пластификаторы. С целью повышения эластичности покрытий на основе фенолоформальдегидных смол успешно применяются эластомеры, в частности карбоксилатный бутадиен-нитрильный каучук СКН-26-125. При его введении достигается лучшая адгезия и минимальное водопоглощение.

Разработана рецептура пассивирующей фенольно-каучуковой грунтовки ФЛ-0113, которая предназначена для защиты от коррозии аппаратуры и оборудования из алюминиевых сплавов, эксплуатируемых в условиях длительного воздействия воды и нефтепродуктов.

Улучшить механические свойства покрытия на основе фенолоформальдегидных смол можно введением в бакелитовый лак таких наполнителей, как графит, каолин, андезитовая мука. Так, практическое применение для защиты химической аппаратуры получил резольный лак № 86, состоящий из бакелитового лака с добавкой каолина и нафталина.

На основе бакелитового лака, цинкового крона и алюминиевой пудры выпускаются эмали ФЛ-412 для получения паро- и водостойкого покрытия и ФЛ-61 — для получения маслостойкого покрытия.

Из фенолоформальдегидных лакокрасочных материалов следует упомянуть также эмаль ФЛ-787 и грунтовку ФЛ-087. По-

крытие, состоящее из одного слоя грунтовки и двух слоев эмали, обладает высокими физико-механическими показателями и стойкостью к воздействию бензина и минерального масла.

Полиуретановые лакокрасочные материалы

Покрытия на основе полиуретанов, обладая очень хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, характеризуются высокими механическими показателями: стойкостью к истиранию, твердостью и эластичностью. Они отличаются атмосферостойкостью, стойкостью к маслам и растворителям, водостойкостью, газонепроницаемостью и высокими диэлектрическими характеристиками [29].

Промышленностью выпускаются следующие полиуретановые материалы: лаки УР-976, УР-9130, эмаль УР-175.

В настоящее время получили распространение уралкиды, представляющие собой алкидные смолы, модифицированные изоцианатом путем частичной замены фталевого ангидрида на изоцианат. В отличие от двухкомпонентных полиуретановых систем уралкидные материалы являются однокомпонентными, характеризуются меньшей токсичностью. Промышленностью выпускаются быстросохнущие эмали УРФ-1128 различных цветов и грунтовка УРФ-0106. Они представляют собой суспензии пигментов в уралкидном лаке с добавкой сиккативов. Предназначаются для окраски изделий, эксплуатирующихся в атмосферных условиях. Освоен выпуск также грунтовки УРФ-0110, обладающей ускоренным режимом сушки (4 ч при 18—20 °С) и лучшими защитными свойствами. Она представляет собой суспензию антикоррозионных пигментов и наполнителей в уралкидном связующем.

К лакокрасочным материалам, отверждение которых происходит в результате взаимодействия свободных изоцианатных групп преполимера с влагой воздуха, относятся однокомпонентные лаки марок УР-293, УР-294. Они изготовлены на основе ароматического диизоцианата и частично переэтерифицированного аминоспиртом касторового масла. Отверждение происходит на воздухе при 18—25 °С и относительной влажности 65—85% без катализатора. Однокомпонентные лаки УР-293 и УР-294 могут быть использованы для противокоррозионной защиты бетонных и железобетонных поверхностей различных сооружений, таких, как туннели метрополитена, опоры для линий высоковольтных передач, хранилища, отстойники и др.

На основе лака УР-293 разработана однокомпонентная полиуретановая эмаль УР-49, обладающая комплексом ценных физико-химических свойств. Она может быть использована в качестве покрытия по полимербетонным и полимерцементным полам, а также для защиты трюмов морских судов, перевозящих минеральные удобрения.

На основе фталевого олигоэфира триметилолпропана, отверждаемого полиизоцианатбиуретом, разработана полиуретановая эмаль УР-1180, которая может быть рекомендована для изделий различного назначения, эксплуатируемых в открытой атмосфере в условиях воздействия влаги, минеральных масел, бензина и химических реагентов.

На основе простого олигоэфира и полиизоцианатного аддукта создана химически стойкая полиуретановая эмаль УР-41, которую можно использовать для окраски рыбных бункеров, трюмов, балластных цистерн в судостроении, а также для защиты конструкций и оборудования в местах газовых выбросов.

Эпоксидные лакокрасочные материалы

Эпоксидные лакокрасочные материалы с каждым годом находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства. Они широко используются для антикоррозионной защиты оборудования и конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред в металлургической, химической, нефтеперерабатывающей промышленности, судостроении, автомобилестроении, строительстве и т. д.

Промышленностью выпускаются различные эпоксидные лакокрасочные материалы: грунтовки, эмали, лаки, шпатлевки и сухие порошковые краски [30]. Ниже рассмотрены основные типы эпоксидных материалов, выпускаемых промышленностью.

Эпоксидно-аминные материалы. Грунт-шпатлевки ЭП-00-10 и ЭП-00-20 на основе смолы Э-40. Применяют самостоятельно как водо-, масло-, химически стойкое покрытие и в качестве грунтовки под эпоксидные эмали, а также в качестве шпатлевки. Используется отвердитель № 1 (8,5 ч. на 100 ч. шпатлевки).

Грунтовка ЭП-0103 желтая на основе смолы Э-41р. Применяется для грунтования поверхностей изделий из алюминиевого сплава под фторопластовый герметик, отвердитель — № 1 (2,6 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Грунтовки ЭП-01 и ЭП-02. Применяются в комплексном покрытии с эмалями ЭП-73 и ЭП-74 для защиты внутренней поверхности металлических резервуаров и оборудования в пищевой промышленности; отвердитель — полиэтиленполиамин.

Эмали ЭП-56 различных цветов на основе смолы Э-41. Применяются для защиты бетонных и металлических изделий и конструкций; отвердитель — № 1 (3,5 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эмали ЭП-773 зеленая и кремовая на основе смолы Э-41. Применяются для защиты металлических поверхностей от воздействия повышенной влажности, а также воды, горячих растворов щелочей; отвердитель — № 1 (3,5 ч. на 100 ч. эмали).

Эмали ЭП-525 различных цветов на основе смолы Э-41. Применяются для защиты различных металлов в условиях по-

вышенной влажности, при воздействии морской воды и ее паров; отвердитель — № 1 (2,4—2,7 ч. на 100 ч. эмали).

Эмали ЭП-567 различных цветов на основе смолы Э-41р. Применяются для изделий из различных металлов, эксплуатируемых в условиях периодического воздействия пресной и морской воды; отвердитель — № 1 (2,8 ч. на 100 ч. эмали).

Эмаль ЭП-531 защитная на основе смолы Э-40. Применяется для защиты изделий и конструкций, эксплуатируемых в помещениях с агрессивными газами; отвердитель — полиэтиленполиамин (5 ч. на 100 ч. эмали).

Эмаль ЭП-574 белая на основе смолы Э-44 с добавкой меламиноформальдегидной смолы. Применяется для окраски металлических и бетонных строительных конструкций; отвердитель — полиэтиленполиамин (3 ч. на 100 ч. эмали).

Эмаль ЭП-569 белая на основе смолы Э-2000 (ИМП) с добавкой меламиноформальдегидной смолы. Применяется для окраски металлических и бетонных поверхностей строительных конструкций. Отвердитель — полиэтиленполиамин (4,4 ч. на 100 ч. эмали).

Лак ЭП-741 на основе смолы Э-40. Применяется для защиты от коррозии изделий, эксплуатируемых в условиях воздействия горячих щелочей; отвердитель — № 1 (8 ч. на 100 ч. лака).

Лак ЭП-730 на основе смолы Э-41. Применяется для защиты изделий из стали и алюминия, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности и горячих щелочных растворов; отвердитель — № 1 (3 ч. на 100 ч. лака).

Эпоксидно-полиамидные материалы. Грунтовка ЭП-076 желтая на основе смолы Э-41. Применяется для грунтования магниевых и титановых сплавов и сталей под эпоксидные лакокрасочные покрытия; отвердитель — № 2 (33,3 ч. на 100 ч. грунтовки).

Грунтовка ЭП-057 протекторная серая на основе смолы Э-41, стабилизированная бентонитом и пигментированная цинковой пылью. Применяется для защиты от коррозии крупногабаритных стальных конструкций, эксплуатируемых в атмосферных условиях и при повышенной влажности в комплексном покрытии с кроющими эмалями ЭП-525, ЭП-567, ЭП-1155, ЭП-575 и др.; отвердитель — № 3 (7 ч. на 100 ч. грунтовки).

Эмали ЭП-140 различных цветов на основе смолы Э-41. Применяются для защитно-декоративной окраски изделий из магниевых, алюминиевых сплавов и сталей; отвердитель — № 2 (33 ч. на 100 ч. эмали).

Эмали ЭП-7100 различных цветов на основе смол Э-40 и Э-44. Применяются для получения покрытий на бесшовных наливных полах, стойких к воздействию различных агрессивных сред; отвердитель — полиэтиленполиамин (3,7 ч. на 100 ч. эмали).

Лак ЭП-571 на основе смолы Э-49 с добавкой меламиноформальдегидной смолы. Применяется для защиты металлических деталей от эрозионно-коррозионных повреждений; отвердитель — № 5 (12 ч. на 100 ч. лака).

Эпоксидно-уретановые материалы. Эмаль ЭП-545 зеленая на основе смолы Э-49. Применяется для защиты изделий из стали и алюминиево-магниевых сплавов, эксплуатируемых в атмосферных условиях и при периодическом воздействии морской и пресной воды; отвердитель — ДГУ (24,5 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эмаль УР-746 зеленая на основе смолы Э-41. Применяется для окраски деталей приборов из дюраля и латуни, загрунтованных грунтовкой АК-070; отвердитель — продукт 102Т (8 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Лак ЭП-79 на основе смолы Э-49. Применяется для покрытия стальных поверхностей, подвергнутых пескоструйной обработке и фосфатированию; отвердитель — ДГУ (30 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эпоксидно-фенолоформальдегидные материалы. На основе выпускаемых промышленностью эпоксидно-новолачных блок-сополимеров ЭНБС изготавливают лаки ЭН, которые характеризуются сильным глянцем, высокими твердостью и эластичностью, хорошей адгезией, повышенными диэлектрическими свойствами, термостабильностью и стойкостью при комнатной температуре к разбавленным минеральным концентрированным органическим кислотам.

На основе продуктов совмещения ЭНБС с растворимыми фторопластами типа Ф-42,32 л. получены лаки ФЭН. Они могут быть использованы для получения термо-, вибро- и химически стойких покрытий. На основе продуктов совмещения ЭНБС с бутадиен-акрилонитрильными каучуками СКН-26-1А, СКН-18-1А получены лаки КЭН. Покрытия на их основе сочетают эластичность, термостабильность и адгезионную прочность. Совмещением ЭНБС с полиамидом П-548 получены лаки ПАЭН, на основе которых получают термостойкие и атмосферостойкие покрытия повышенной прочности.

Промышленностью выпускаются различные эпоксидно-фенолоформальдегидные материалы на основе смол резольного типа.

Эмаль ФЛ-62 — состоит из двух компонентов: компонент I — смесь фенолоформальдегидной, полиамидной смолы и низкомолекулярного каучука; компонент II — суспензия пигментов и наполнителей в растворе эпоксидной смолы Э-40 в органических растворителях.

Применяется для защиты от коррозии аппаратуры и трубопроводов, эксплуатируемых при повышенных температурах в воде, насыщенных диоксидом углерода растворах моноэтаноламина, в среде нефтепродуктов [31, 32].

ФЛ-777 — на основе бакелитового лака ЛБС-1, пигментной пасты на основе эпоксидной смолы Э-40 и алюминиевой пудры ПАП-2. Применяется для защиты внутренней поверхности емкостей от воздействия различных агрессивных сред: горячей воды, солевых растворов, углеводородного конденсата, нефтепродуктов [29].

Эмаль ЭП-718 зеленая на основе эпоксидно-фенольного лака ФЛ-559. Применяется для защиты внутренней поверхности оборудования производства полиэтилена низкого давления [30].

Эмаль ЭП-789 зеленая на основе смолы Э-49 и ФПФ-1. Для полноты отверждения в состав введен катализатор — ортофосфорная кислота. Применяется для защиты конструкционных металлических материалов в условиях морского климата.

Лак ЭП-96 на основе смолы Э-40, модифицированной адипиновой кислотой, и смолы РБ. Применяется для получения влагостойких изоляционных покрытий.

Лак ЭП-541 на основе смолы Э-49 и смолы ФПФ-1. Применяется для защиты от коррозии стальных фосфатированных поверхностей.

Эпоксидно-аминоформальдегидные материалы. Грунтовка ЭП-09Т красная и ЭП-09Т желтая на основе смолы Э-41 и меламиноформальдегидных смол. Применяется в сочетании с эпоксидными эмалями для защиты изделий из черных (красная) и цветных металлов (желтая) в условиях умеренного и тропического климата.

Эмали ЭП-274 серая и черная на основе смолы Э-49 и меламиноформальдегидных смол. Применяются для окраски приборов, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, умеренного и тропического климата.

Эпоксидно-битумные материалы. За последние годы все большее применение находят лакокрасочные материалы, получаемые совмещением эпоксидной смолы с битумами.

Лаки на основе каменноугольной смолы (или пека) обладают высокой водостойкостью и широко используются для защиты подводных сооружений и подземных трубопроводов. Недостаток битумных покрытий — их низкие атмосферостойкость и маслостойкость и относительно быстрое ухудшение физико-механических свойств при старении. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидно-пековых смол лишены этих недостатков. Высокие защитные свойства и долговечность эпоксидно-пековых покрытий, особенно в условиях воздействия морской и пресной воды, можно объяснить тем, что при введении в эпоксидный состав битума не только повышается адгезия при соответствующем снижении внутренних напряжений, водонабухаемости, водопроницаемости, но за счет ряда соединений, входящих в состав каменноугольной смолы, обеспечивается дополнительное защитное действие.

Для совмещения с каменноугольной смолой применяют низкомолекулярные смолы ЭД-20, ЭД-16, Э-40. Смешивают эпоксидную смолу с битумом в соотношении (1 : 1— 1 : 3%). Разработанная на основе совмещения этих смол эмаль СП-ЭК-4, показавшая высокую водостойкость при испытании в условиях длительного воздействия проточной морской воды, была рекомендована для антикоррозионной защиты трубопроводов, теплообменников и отстойников промышленной опреснительной установки испарительного типа.

В качестве отвердителей эпоксидно-битумных композиций применяют полиэтиленполиамин.

Промышленностью выпускаются эпоксидно-битумные лакокрасочные материалы различных марок.

Эмаль ЭП-72 черная на основе смолы ЭД-16 и каменноугольного лака. Применяется для защиты металлических конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия морской или пресной воды. Отвердитель — полиэтиленполиамин (2,8 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эмаль ЭП-5116 черная на основе смолы Э-40 и каменноугольной смолы. Выпускают в виде двух компонентов: эпоксидного и каменноугольного (1 : 2 по массе). Применяется для защиты внутренней поверхности газопроводов для сухого природного газа, защиты водопропускных труб и т. п.

Эмаль ЭП-46 коричневая тиксотропная на основе эпоксидной смолы и каменноугольного лака с добавкой каучукового эластомера. Применяется для защиты подводной части морских судов. Отвердитель — полиэтиленполиамин (2,9 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эмали ЭП-419 на основе смолы ЭД-16 и ЭП-420 на основе смолы ЭД-20 и сланцепиролизного лака ЛПС-1. Применяются для защиты от коррозии опор и пролетных конструкций, эксплуатирующихся в море. Отвердитель — полиэтиленполиамин (4 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эпоксиэфирные материалы. Лакокрасочные материалы на основе эпоксиэфиров, содержащих жирные кислоты высыхающих масел, обладают длительной жизнеспособностью при комнатной температуре и выпускаются в виде однокомпонентных композиций, высыхающих как при естественной, так и при горячей сушке. Для ускорения сушки в эти материалы добавляют сиккатив. К числу эпоксиэфиров относят и алкидно-эпоксидные смолы Э-30, Э-30К, Э-30Т.

Промышленностью выпускаются различные эпоксиэфирные лакокрасочные материалы.

Грунтовка ЭФ-065 коричневая на основе эпоксиэфира ЭЭ-44-3. Применяется для защиты в комплексном покрытии стальных поверхностей надводных бортов судов, а также для окраски различных металлических конструкций, эксплуатирующихся в атмосферных условиях.

Грунтовка ЭФ-083 серая на основе эпоксиэфира с добавкой меламиноформальдегидной смолы. Применяется для грунтования кузовов и деталей автомобилей, предварительно загрунтованных электрофорезной грунтовкой.

Грунтовка ЭФ-094 красно-коричневая на основе эпоксиэфира ЭЭ-42-3 с тиксотропирующей добавкой. Используется в сочетании с эпоксиэфирными, алкидными, виниловыми, полиуретановыми эмалями. Применяется для защиты наружных надводных металлических поверхностей судов неограниченного района плавания и металлических конструкций, эксплуатирующихся в атмосферных условиях.

Грунтовка ЭФ-0121 красно-коричневая на основе эпоксиэфира. Применяется для грунтования стальных строительных конструкций.

Эмаль ЭП-715 на основе эпоксиэфира с добавкой меламиноформальдегидной смолы К-421-02. Применяется для окраски изделий, эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Эмаль ЭП-716 на основе эпоксиэфира с добавкой осажденного сиккатива. Применяется для окраски изделий, эксплуатируемых в условиях тропического климата.

Эмали ЭФ-1144 коричневая и зеленая на основе эпоксиэфирного лака. Применяются для окраски стальных палуб сухогрузных судов.

Эпоксидно-тиоколовые материалы. Жидкие тиоколы, или жидкие полисульфидные каучуки, представляют собой вязкие жидкости, хорошо совмещающиеся с эпоксидными смолами. При их применении ускоряется процесс отверждения исходной смолы.

Допускается совмещение эпоксидной смолы и тиокола в различных соотношениях. По сравнению с обычными эпоксидными смолами лакокрасочные материалы на основе эпоксидно-тиоколовых смол обладают более высокими прочностью и химической стойкостью.

В качестве отвердителей эпоксидно-тиоколовых лакокрасочных материалов применяют амины, полиамиды, изоцианаты.

Промышленностью выпускаются эпоксидно-тиоколовые эмали и лаки различных марок.

Эмали ЭП-141 на основе смолы Э-40 и тиокола. Применяются для защиты изделий от эрозионно-коррозионных воздействий; отвердитель — № 2 (50 ч. на 100 ч. полуфабриката). В зависимости от соотношения эпоксидной смолы и тиокола выпускаются эмали марок А и Б.

Эмаль ЭП-711 темно-зеленая на основе лака ЭП-710 (раствор эпоксидной смолы с тиоколом). Применяется для защиты изделий из стали и алюминия; стойка к воздействию растворителей; отвердитель — продукт 102Т (25 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Лак ЭП-61 на смоле Э-41р и тиоколе. Применяется для защиты от коррозии внутренних поверхностей металлических ем-

костей. Наносится по грунтовке ЭП-0103; отвердитель — № 2 (33,3 ч. на 100 ч. лака).

Эпоксидно-нитратцеллюлозные материалы. При совмещении эпоксидных смол с коллоксилином получают быстросохнущие без добавления отвердителя лакокрасочные материалы. В основном их используют при окраске автомобилей и бытовых изделий. При совмещении алкидно-эпоксидной смолы Э-30 с коллоксилином получают лакокрасочные материалы, стойкие в условиях тропического климата (эмали ЭП-51 различных цветов).

Эпоксидно-поливинилацетиленовые материалы. Промышленностью выпускаются эмали ЭП-755 красно-коричневая и зеленая на основе смолы Э-20 и лака этиноль. Применяются для защиты металлической поверхности от коррозии в морской воде, для защиты от коррозии внутренних поверхностей цистерн для хранения и перевозки нефтепродуктов (за исключением толуола, ксилола и бензина). Отвердитель — полиэтиленполиамин (3—5 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эпоксидные лакокрасочные материалы с минимальным содержанием растворителей. Материалы, не содержащие растворителей или содержащие их в минимальных количествах, имеют значительные преимущества. При их применении снижается пожароопасность, улучшаются условия труда, возможно нанесение утолщенных слоев покрытий, вследствие чего упрощается технологический процесс, улучшаются физико-механические и защитные свойства покрытий. Достигается это введением в эпоксидную композицию реакционноспособных растворителей — моноглицидиловых эфиров.

Для отверждения эпоксидных лакокрасочных материалов на основе низкомолекулярных смол и моноглицидиловых эфиров эффективно применение таких отвердителей как аминный ДТБ-2 и аминофенольный АФ-2.

Большой интерес для получения эпоксидных лакокрасочных материалов без растворителей представляет применение низкомолекулярных смол типа ЭА и низковязких олигомеров ПДИ-ЗАК (жидких каучуков). Лакокрасочные материалы на основе этих соединений содержат 1—4% растворителей.

Промышленностью выпускаются эпоксидные лакокрасочные материалы различных марок, содержащие органические растворители в минимальных количествах.

Грунтовка Б-ЭП-0126 зеленая на основе смолы ЭД-20 и глицидилового эфира синтетических жирных кислот. Применяется (в сочетании с эмалью Б-ЭП-421) для защиты от коррозии металлических поверхностей, эксплуатируемых в условиях воздействия морской и пресной воды, нефтепродуктов; отвердитель — ДТБ-2 (23 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эмали Б-ЭП-421 (зеленая, светло-коричневая) на основе смолы ЭД-20 и глицидилового эфира синтетических жирных кислот. Применяется для защиты металлических поверхностей, эксплуатируемых в условиях воздействия морской и пресной во-

ды, нефтепродуктов в замкнутых трудновентилируемых помещениях морских судов. Отвердитель — ДТБ-2 (23 ч. на 100 ч. эмали). При нанесении одного слоя эмали по слою грунтовки Б-ЭП-0126 получают покрытие толщиной 150—250 мкм, потому общее число слоев может быть снижено до 2—3 (вместо 5—6 слоев).

Эмали ЭП-1155 (белая, серая, красно-коричневая) на основе смол Э-40 и ЭМ-34. Используются с добавкой в качестве неактивного растворителя поглотительного масла. Применяются для защиты металлических конструкций, эксплуатируемых в атмосферных условиях и при воздействии воды. Отвердитель — смола ПО-200 (3 ч. на 8 ч. полуфабриката).

Эмали ЭП-793 зеленые на основе смол ЭД-20 и ЭМ-34 и глицидилового эфира жирных кислот. Применяются для антикоррозионной защиты стальной поверхности от воздействия щелочных и солевых сред; покрытие обладает высокой износостойкостью; отвердитель — ПО-200.

Грунтовка ЭП-0136 зеленая на основе низкомолекулярной смолы ЭА и олигомера ПДИ-ЗАК (жидкий каучук). Применяется (в сочетании с эмалью ЭП-43) для защиты металла от коррозии и коррозионно-кавитационных повреждений в морской и пресной воде; отвердитель — АФ-2 (18 ч. на 100 ч. полуфабриката).

Эмали ЭП-43 (белая, светло-зеленая и серая) на основе смолы ЭА и жидкого каучука ПДИ-ЗАК. Применяются для защиты металла от коррозии и коррозионно-кавитационных повреждений в морской и пресной воде; отвердитель — АФ-2 (18 ч. на 100 ч. полуфабриката) [30].

Широкое применение нашли также эпоксидные порошковые материалы, которые будут рассмотрены далее.

Кремнийорганические лакокрасочные материалы

Наибольшее применение в качестве термо- и влагостойких покрытий получили кремнийорганические эмали ПКК, КО-83, КО-84, КО-96, КО-811, КО-813, КО-814 и др. Для улучшения их свойств и получения термостойких покрытий естественной сушки используются полиорганосилоксаны, представляющие собой полимеры, цепь которых состоит из чередующихся атомов кремния и азота [29].

Промышленностью выпускаются эмали КО-834 на основе метилфенилсилоксанового лака КО-08 с полиорганосилазановым отвердителем МСН-7 различных цветов. Основным преимуществом этих эмалей является способность высыхать в естественных условиях, сохранять твердость и защитные свойства при длительном действии повышенных температур (до 300 °С).

Разработана кремнийорганическая эмаль КО-298, рекомендованная для противокоррозионной защиты металлоконструкций, подвергающихся воздействию агрессивных грунтовых вод,

паров азотной, соляной и серной кислот. Эмаль может использоваться также для окраски внутренних поверхностей цистерн питьевой воды.

Практическое применение получили также органосиликатные материалы, представляющие собой продукты взаимодействия органических или элементоорганических соединений с активированными силикатами и оксидами.

Для получения покрытий, обеспечивающих коррозионную защиту, наибольшее применение получил органосиликатный материал ВН-30, представляющий собой суспензию измельченных силикатов и оксидов металлов в толуольном растворе полиорганосилоксанов. Он предназначается для окраски металлических и неметаллических поверхностей (опор контактной сети железных дорог, линий электропередач, металлоконструкций, электрофильтров и газоводов химических предприятий) с целью защиты их от коррозии.

Лакокрасочные материалы на основе полимеров и сополимеров винилхлорида

В промышленности изготавливаются поливинилхлоридные лаковые смолы средней вязкости ПСХ-ЛС и низкой вязкости ПСХ-ЛН [22, 29].

Для защиты аппаратуры от воздействия агрессивных сред применяют эмали ХВ-785 различных цветов и лак ХВ-784. Защита металлических изделий в атмосферных условиях может быть осуществлена эмалями ХВ-124 различных цветов и ХВ-125 серебристой, ХВ-110, ХВ-113 и ХВ-16. Обладая хорошими защитными свойствами, эти эмали имеют ряд недостатков: пониженную адгезию, особенно в первый период после нанесения, низкую термостойкость, недостаточную светостойкость.

Лакокрасочные материалы на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом, винилиденхлоридом, винилбутиратом, метилметакрилатом и другими мономерами обладают хорошей эластичностью, достаточной химической стойкостью и удовлетворительными адгезионными свойствами.

На основе сополимера ВХВД-40 (сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом) выпускается ряд лакокрасочных материалов: грунтовки ХС-010, ХС-077, ХС-04; эмали ХС-781 белая, ХС-710 серая; лак ХС-76 и др. Покрытия на основе этих эмалей стойки к агрессивным газам химических и других производств, к длительному воздействию бензина, минерального масла, этанола и к периодическому воздействию температур до 60 °С.

На основе сополимера А-15 (сополимер винилхлорида с винилацетатом) выпускается ряд лакокрасочных материалов: эмали ХС-720, ХС-119, краски ХС-717. Выпущена также группа химически стойких материалов: грунтовка ХС-059, эмали ХС-759 различных цветов и лак ХС-724. Грунтовка ХС-059 и эмали

ХС-759 представляют собой суспензию пигментов в растворе сополимера винилхлорида с винилацетатом в смеси растворителей с добавлением эпоксидной смолы и пластификатора. Перед разбавлением в них вводят отвердитель № 3 или № 5.

Покрытия на основе комплексной группы химически стойких материалов были широко испытаны при защите оборудования и металлоконструкций, установленных на территории химического предприятия и подвергающихся воздействию паров серной и соляной кислот. Пятислойное покрытие, состоящее из одного слоя грунтовки ХС-059, двух слоев эмали ХС-759 и двух слоев лака ХС-724, при испытании в этих условиях в течение 6 лет показало высокую стойкость.

Выпускаются также противокоррозионная эмаль ХС-1169 и полиуретановая эмаль ХС-1168 различных цветов, которые можно наносить при температуре до —10 °С. Эмали изготовлены на частично омыленном сополимере А-15-0. С целью повышения стабильности к воздействию тепла и света в состав эмали вводят полиэфирную смолу в качестве модификатора и полиизоцианатбиурет — в качестве отвердителя. Натурные испытания показали, что покрытия на основе этих эмалей обладают высокими противокоррозионными и прочностными свойствами, негорючи, имеют высокую светостойкость. Применяются в виде двухслойных покрытий по слою грунтовки ВЛ-023.

На основе частично омыленного сополимера А-15-0, отвержденного продуктами 102Т или ДГУ, выпущена кислотостойкая эмаль ХС-791. При взаимодействии гидроксильных групп сополимера А-15-0 с изоцианатными группами отвердителя происходит сшивание цепей полимера с образованием трехмерной структуры. Это позволяет получать покрытия, обладающие хорошей водо- и химической стойкостью. Эмаль была испытана в натурных условиях при защите поверхностей аккумуляторных помещений судов. Было получено пятислойное покрытие, состоящее из четырех слоев эмали ХС-791 и одного слоя грунтовки ВЛ-023. Покрытие в процессе эксплуатации показало хорошую стойкость.

Акриловые лакокрасочные материалы

В результате полимеризации акриловой, метакриловой кислот или их производных (эфиров, нитрилов, амидов) получают полиакрилаты [22, 29].

Лакокрасочные покрытия на основе акриловых сополимеров, например на основе смолы БМК-5 — сополимера бутилметакрилата и метакриловой кислоты, отличаются высокой атмосферо- и светостойкостью.

На основе полиакрилатов вырабатываются лакокрасочные материалы широкого ассортимента: грунтовки АК-069 и АК-070, лаки АК-113 и АК-113ф, АС-528, эмали АК-194 белая и АС-182 различных цветов. Широко используются также эмали АС-1115

различных цветов, представляющие собой суспензию пигментов в растворе акриловой и эпоксидной смол и пластификатора.

Предназначаются для окраски изделий в атмосферных условиях.

Лакокрасочные материалы на основе поливинилбутираля

Поливинилбутираль получается при взаимодействии поливинилового спирта с масляным альдегидом. На основе поливинилбутираля изготовляют грунтовки ВЛ-02, ВЛ-08, ВЛ-023, ВЛ-05, АУ-209, которые используют для фосфатирования поверхности металла [29].

Значительное применение в условиях химических и других производств имеет красно-коричневая эмаль ВЛ-515, представляющая собой раствор поливинилбутираля и крезолформальдегидной смолы в смеси органических растворителей с добавкой пигментов и наполнителей. Покрытия на основе эмали ВЛ-515 могут служить для защиты внутренней поверхности емкостей, подвергающихся постоянному воздействию горячей воды, горячего минерального масла, бензина и дизельного топлива.

Фуриловые лакокрасочные материалы

Фуриловые лакокрасочные материалы приготавливаются на основе фуриловых смол, являющихся продуктами аутоконденсации фурфурилового спирта или его взаимодействия с фенолоформальдегидными смолами [29].

Для получения защитных покрытий находят применение как чистые, так и модифицированные фуриловые смолы. К последним относятся смолы ФЛ, получаемые из фурилового спирта и водорастворимой фенолоформальдегидной смолы. На этой основе выпускаются лаки ФЛ-1 и ФЛ-4, которые могут быть использованы для получения защитных покрытий, стойких к кислым и щелочным растворам.

Из фуриловых лакокрасочных материалов наибольшее применение для защиты металла от воздействия агрессивных сред получил лак Ф-10, который представляет собой раствор в ацетоне фурилфенолоформальдегидной смолы, модифицированной поливинилацеталями. Лак Ф-10 можно использовать для получения бензостойких покрытий, которые отверждаются при повышенной температуре без отвердителя. Следует учитывать, что лак содержит наибольшее количество сухого остатка (25—40%), что дает возможность получать тонкие покрытия. Для создания необходимой защиты число наносимых слоев должно быть больше, чем при использовании других лакокрасочных материалов.

В результате конденсации фурфурола с фурфуриловым спиртом получаются фурановые полимеры, на основе которых разработана эмаль ФР-757. Покрытие этой эмалью толщиной 60 мкм показало высокую стойкость в химических средах.

Водорастворимые лакокрасочные материалы

Создание водорастворимых лакокрасочных материалов определяется необходимостью защиты окружающей среды от вредных выбросов в атмосферу и в водные бассейны, сокращения расхода пищевых масел для промышленных целей, экономии нефти и нефтепродуктов [33—35].

Существующие водорастворимые смолы можно разделить на неионогенные и ионогенные. К первым относятся олигомеры, содержащие большое число гидрофильных недиссоциирующихся групп, обеспечивающих их растворимость в воде.

Ионогенные смолы, в свою очередь, разделяют на анионные и катионные. К анионным принадлежат смолы, содержащие в молекуле достаточное число карбоксильных групп, в результате нейтрализации которых основаниями получаются соли полимерных кислот, способные диссоциировать в водной среде на ионы с образованием растворов полиэлектролитов.

Катионные смолы включают соединения, содержащие аминогруппы. Они нерастворимы в воде, но приобретают эту способность после нейтрализации их органическими кислотами.

Большинство распространенных пленкообразователей (алкидные, эпоксидные, полиуретановые, акриловые и другие смолы) в настоящее время имеет водорастворимые аналоги.

Способность водорастворимых смол образовывать водные растворы органических полиэлектролитов легла в основу принципиально нового метода нанесения покрытий — электроосаждения. Технологически этот процесс заключается в обработке окрашиваемого изделия в поле постоянного электрического тока в ванне, в которой находится водоразбавляемый лакокрасочный материал. Окрашиваемое изделие является электродом и связано с одним из полюсов источника постоянного тока. Противоположным электродом служит металлический корпус ванны или погруженные в нее металлические пластины.

Электроосаждение широко используется в автомобильной промышленности, для окраски сельскохозяйственных машин и в других отраслях промышленности.

До настоящего времени в промышленности применяется анодное электроосаждение, однако интенсивно начинает внедряться катодное электроосаждение. При этом защитные свойства возрастают в 1,5—2 раза при меньшей толщине покрытия за счет отсутствия процессов электрохимического растворения металла на катоде; отсутствия или уменьшения содержания в осажденной пленке карбоксильных групп, снижающих водо-

стойкость покрытий; исключения процесса электрохимического окисления связующего. Осажденная пленка обладает щелочным характером, способствующим ингибированию процессов коррозии.

Отечественной промышленностью выпускаются лакокрасочные материалы для электроосаждения различных марок.

Грунтовка В-АУ-0150 на уралкидной основе. Предназначается для окраски деталей, кабин, кузовов в автомобильной промышленности и сельхозмашиностроении. Выпускается двух расцветок: красно-коричневая и серая. Обеспечивает высокую коррозионную стойкость комплексных покрытий при толщине слоя грунтовки 15—17 мкм.

Грунтовка В-ЭП-0117 пассивирующая на алкидно-эпоксидной основе. Предназначается для защиты изделий из черных и цветных металлов и может эксплуатироваться как в однослойном покрытии, так и в многослойном в условиях умеренного и тропического климата. Цвет покрытия — светло-песочный.

Грунтовка ВКЧ-0207 на основе малеинизированного каучука с фенолоформальдегидным отвердителем. Предназначается для грунтования кузовов, деталей и узлов легковых автомобилей способом электроосаждения по фосфатированной поверхности. Цвет покрытия — серый.

Грунтовка ФЛ-093 на основе смолы резидрол ВА-133. Предназначается для грунтования кузовов, деталей и узлов легковых автомобилей, кабин грузовых автомобилей, деталей и узлов сельскохозяйственных машин. Выпускается трех цветов: красно-коричневая, серая и черная.

Эмаль МС-278 на масляно-стирольной основе, черная матовая. Предназначается для однослойной защитно-декоративной окраски деталей оптических приборов, изготовленных из различных металлов (латунь, сталь, алюминий).

Эмаль УР-1154 — на основе уралкидной смолы ВУПФС-35. Поверхность глянцевая с алюминиевым эффектом. Предназначается для окраски стальных фосфатированных дисков колес легковых автомобилей.

Эмаль В-ЭП-2100 на основе алкидно-эпоксидного лака В-ЭП-0179. Выпускается 12 цветов. Предназначается для окраски приборов и различной аппаратуры.

Эмаль В-АС-1162 на основе акрилового сополимера. Эмаль белого цвета. Покрытие масло-, бензо- и щелочестойкое. Рекомендуется для однослойной окраски электробытовых приборов (холодильников, стиральных машин).

Перечисленные материалы отверждаются в течение 30 мин в интервале температур от 130 до 190 °С.

В настоящее время созданы материалы для окраски автомобилей, состоящие из электрофорезной грунтовки, промежуточной грунтовки ВЭФ-0153, наносимой распылением, и кроющих эмалей В-ПЭ-1179 различных цветов, также наносимых мето-

дом распыления. Эти водорастворимые материалы можно рекомендовать для использования и в других отраслях промышленности.

Порошковые лакокрасочные материалы

В нашей стране и за рубежом достигнуты значительные успехи в области производства и применения порошковых полимерных материалов. Мировое потребление порошковых красок в общем объеме лакокрасочных материалов к концу 1980 г. достигло 6—7% [36]. В отдельных отраслях промышленности их потребление достигает значительных размеров. Рост потребления и производства порошковых красок сопровождается увеличением выпуска оборудования для их нанесения.

Быстрый рост выпуска и потребления порошковых красок обусловлен тем, что они имеют ряд преимуществ: улучшаются условия труда, в составе красок отсутствуют токсичные растворители, порошковые краски стабильны при транспортировании и хранении.

Порошковые краски по типу пленкообразующего вещества подразделяются на две группы: термопластичные и термореактивные.

К краскам на основе термопластичных пленкообразователей относятся поливинилбутиральные, полиамидные, пентапластовые, поливинилхлоридные, полиэтиленовые и эфироцеллюлозные.

К краскам на основе термореактивных пленкообразователей относятся эпоксидные, полиэфирные, полиакрилатные и полиуретановые.

С целью получения порошковых красок с необходимыми технологическими свойствами и достижения хороших эксплуатационных свойств покрытий на их основе полимеры или олигомеры совмещают с отвердителями, пластификаторами, пигментами, наполнителями и другими веществами.

В качестве отвердителей в состав красок входят цианамиды, ароматические амины, глицидиловый эфир тримеллитового или пиромеллитового ангидрида.

Для производства порошковых эпоксидных красок в основном используются диановые смолы с молекулярной массой 2500—1500, из которых наиболее широкое применение получили смолы Э-49П и Э-20. Для повышения адгезии, улучшения механических и других свойств покрытий в состав эпоксидных порошковых красок вводят добавки других полимеров, таких, как полиэтилен, поливинилбутираль, акрилаты, полиэфиры и полиуретаны.

Промышленностью выпускаются следующие порошковые лакокрасочные материалы:

на основе эпоксидных смол — П-ЭП-177, П-ЭП-971, П-ЭП-45, П-ЭП-219, П-ЭП-534, П-ЭП-967, П-ЭП-91;

на основе поливинилбутираля — П-ВЛ-212;

на основе поливинилхлорида — грунтовка П-ХВ-0111 и эмаль П-ХВ-716;

на основе полиэфиров — П-ПЭ-1130; П-ПЭ-1130У;

на основе акрилатных смол — П-АК-1138, П-АК-1142;

на основе полиэтилена высокого давления — П-ПО-226, П-ПО-1.

Порошковые краски П-ХВ-716 и П-ХВ-0111 предназначены для получения химически стойких и антикоррозионных покрытий на изделиях из черных металлов, керамики, стекла и др. [37]. Покрытия на основе этих красок масло- и бензостойки.

Проведенные в Московском институте нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина исследования показали, что для повышения износостойкости конструкций, эксплуатируемых в абразивных средах, следует применять порошковые материалы. Так, срок службы гидроциклонов, защищенных покрытием на основе эпоксидной порошковой краски П-ЭП-177 (красной), увеличился в 1,5—2 раза [38].

Во Всесоюзном научно-исследовательском институте нефтяного машиностроения были проведены исследования стойкости к сероводородному растрескиванию стали с покрытиями из порошковых материалов для использования ее в оборудовании на предприятиях добычи и переработки природного газа [39]. Хорошие результаты показали покрытия П-ЭП-177, П-ЭП-971, П-ЭП-219, нанесенные слоем толщиной 150—200 мкм.

Эпоксидные порошковые краски П-ЭП-177 и П-ЭП-971 обеспечивают также надежную защиту (не менее 5 лет) промышленной аппаратуры и арматуры, эксплуатирующейся в подземных условиях [40].

На основании испытаний покрытий порошковыми красками (полиэфирной, П-ПЭ-1130у белой, акриловой ПАК-1138 голубой и эпоксидной П-ЭП-177 серой) было рекомендовано [41] для защиты стальных и алюминиевых деталей аппаратуры применять эпоксидную краску П-ЭП-177 при эксплуатации в условиях сухого и влажного тропического климата; полиэфирную краску П-ПЭ-1130 — в условиях морского тропического климата; акриловую краску ПАК-1138 — в условиях морского тропического климата.

В настоящее время основным недостатком эпоксидных порошковых красок являются большая продолжительность и высокая температура отверждения [42].

Ярославским производственным объединением «Лакокраска» освоено серийное производство быстроотверждающихся эпоксидных порошковых красок, в том числе П-ЭП-971 красно-коричневой и серой П-ЭП-45 и П-ЭП-219. Для дальнейшего снижения температуры отверждения и сокращения продолжительности отверждения проводится изучение возможности использования бисгетероциклических соединений как отвердителей и ускорителей отверждения порошковых композиций. Наилучшие результаты (180 °С, 20—25 мин) получены при использовании бисгетероциклических соединений совместно с традиционным отвердителем — дициандиамидом в количестве до 2% от массы эпоксидной смолы.

В Ленинградском НПО «Пигмент» рассмотрена возможность модификации порошков полиэтилена высокого давления марки 16802-070 путем сухого смешения с добавками олигомеров или полимеров, содержащих полярные группы, например, эпоксиолигомера [43]. Разработаны порошковые краски на основе ПЭ с добавками ЭО (П-ПО-2267), покрытия которыми сочетают в себе высокую адгезионную прочность и повышенные защитные свойства. Эти краски применяют для покрытия корпусов щелочных аккумуляторов.

Порошковые краски из-за технических, экономических и экологических преимуществ приобретают возрастающее значение для окрашивания металла как в Советском Союзе, так и за

рубежом. По данным фирмы «Frost and Sallivan» (США), занимающейся исследованием рынка для порошковых полимерных материалов и составлением прогнозов в этой области, объем порошковых термореактивных материалов в текущем десятилетии ежегодно будет возрастать на 11—12% и общее потребление их в ведущих странах Западной Европы и США возрастет до 93 тыс. т в 1990 г. [44, 45].

Новые разработки в области получения и технологии нанесения порошковых лакокрасочных материалов ведутся в двух основных направлениях: сокращения продолжительности и температуры отверждения и расширения области применения порошковых красок путем комбинации их с традиционными жидкими материалами [46]. Хорошие результаты по снижению температуры и продолжительности отверждения порошков на эпоксидной и эпоксиполиэфирной основе получены при использовании отвердителя на фенольной основе. Эпоксидное покрытие такого типа отверждается в течение 2—3 мин при 130—200 °С (в зависимости от содержания отвердителя). Полученное покрытие обладает высокой химической стойкостью и может применяться для окраски внутренней поверхности стальных баллонов.

Порошковые материалы за рубежом в настоящее время все шире применяются для окраски стальных конструкций [47]. Для окраски резервуаров и труб используются в основном порошки на основе полиэтилена, поливинилхлорида, эпоксидных смол и различных сополимеров. Для защиты труб, укладываемых в землю, применяют полиэтилен высокого давления. На трубы, эксплуатируемые в воде и агрессивной атмосфере, наносят покрытия из поливинилхлорида. Для защиты трубчатых стоек в шахтах используют покрытия на основе сополимера этилена с винилацетатом, обладающие высокой атмосферостойкостью. Эпоксидными и полиамидными порошками окрашивают подземные конструкции и резервуары горячего водоснабжения.

Следует отметить, что без эффективной предварительной обработки поверхности не могут быть полностью реализованы такие преимущества порошковых красок, как коррозионная стойкость и длительный срок службы [48].

Применение лакокрасочных материалов для защиты металлов от коррозии в условиях воздействия различных сред. При выборе лакокрасочных покрытий в качестве защитных средств необходимо учитывать условия эксплутации аппаратуры, конструкций, оборудования, способность лакокрасочного материала обеспечить противокоррозионную защиту в конкретных условиях эксплуатации. Необходимо также учитывать природу окрашиваемой поверхности и технико-экономическую эффективность применяемого лакокрасочного покрытия.

Сопоставление основных типов покрытий показывает, что они дополняют друг друга по своим характеристикам. При выборе состава покрытия для конкретных условий следует правильно оценить все особенности каждого из этих покрытий.

Таблица 4.1. Сроки службы некоторых систем лакокрасочных покрытий в различиых условиях эксплуатации

Система покрытия или отдельное покрытие	Число слоев	Общая толщина покрытия, мкм	Условия эксплуатации оборудования и металлоконструкций (стальные поверхности)	Ориентировочный срок службы покрытия, годы
Грунтовка ХС-010 Эмаль ХВ-785 Лак ХВ-784	2 3 1	150	Внутри помещения при температуре до 40 °С, относительной влажности более 75% и воздействии агрессивных газов с концентрацией (мг/л): сернистого газа — 0,04—0,06, оксидов азота — 0,005, хлористого водорода — 0,016—0,04, фтористого водорода — 0,005—0,015	6
Грунтовка ХС-010 Эмаль ХВ-785	2 3	90	То же, при относительной влажности воздуха менее 75%	6
Грунтовка ЭП-00-10 Эмаль ЭП-773	1 3	140	Внутри помещений при воздействии указаниых выше агрессивных газов, температуре до 80 °С и относительной влажности более 75%	4
Грунтовка ХС-1010 Эмаль ХВ-785 Смесь эмали ХВ-785 с лаком ХВ-784 (1 : 1)	2 3 3	150	В атмосферных условиях при значительном содержании агрессивных газов и относительной влажности более 75%	5
Грунтовка ХС-010 Лак ХВ-784	3 16	350—400	Растворы 1,5—2%-ной серной кислоты и 6—26%-ного хлорида натрия	3
Грунтовка ЭП-00-10 Эмаль ЭП-773	1 3	140	Воздействие щелочных растворов (50 °С)	3
Эмаль ВЛ-515	4	90	Воздействие горячей воды (70—100 °С)	2
Эмаль ФЛ-412	3	100	Воздействие пара и воды	2
Грунтовка ХС-010 Лак ХВ-784	2 6	150	Постоянное воздействие холодной воды и переменное воздействие воды и воздуха	10
Эмаль ВЛ-515	4	90	Постоянное воздействие горячего минерального масла (100 °С)	4

Продолжение табл. 4.1

Система покрытия или отдельное покрытие	Число слоев	Общая толщина покрытия, мкм	Условия эксплуатации оборудования и металлоконструкций (стальные поверхности)	Ориентировочный срок службы покрытия, годы
Краска ХС-717	4	120	Постоянное воздействие нефтепродуктов	10
Эмаль ЭП-140	5	125	Внутри помещения при повышенной влажности и воздействии нефтепродуктов	4
Грунтовка ХС-059 Эмаль ХС-759 Лак ХС-724	2 3 2	150	В атмосферных условиях при значительном содержании агрессивных газов и относительной влажности более 75%	6
Грунтовка ХС-059 Эмаль ХС-759 Лак ХС-724	1 2 2	115	Внутри помещения при воздействии различных агрессивных газов и относительной влажности более 75%	6
Грунтовка ГФ-020 Эмаль ПФ-115	1 2	85	Воздействие атмосферных условий в континентальном климате	$\geqslant 3$
Грунтовка УР-012 Эмаль УР-176	1 3	100	Воздействие атмосферных условий	8
Грунтовка Б-ЭП-0125 Эмаль Б-ЭП-421	1 2	500	Постоянное воздействие морской воды в балластных цистернах	4
Грунтовка Б-ЭП-0126 Эмаль Б-ЭП-752	1 2	500	Постоянное воздействие нефтепродуктов, жидкого топлива, морской и пресной воды	4
Грунтовка ГФ-020 Эмаль АС-182	1 2	85	Воздействие атмосферных условий в континентальном климате	5

В табл. 4.1 приведены данные [29] по срокам службы некоторых систем лакокрасочных покрытий в различных условиях эксплуатации, которые позволяют выбрать оптимальную систему покрытий, метод подготовки поверхности и способ нанесения покрытия.

Глава 5 МЕТОДЫ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Лакокрасочные покрытия, применяющиеся в настоящее время в промышленности, не могут обеспечить полной непроницаемости для многих коррозионно-активных веществ.

Поскольку мы до настоящего времени еще не располагаем знаниями, позволяющими в полном объеме представить механизм коррозионного разрушения металлов под покрытием и

роль отдельных физико-химических свойств пленки в начале развития этого процесса, большое значение имеют ускоренные методы испытания лакокрасочных покрытий при комплексном воздействии отдельных факторов, имитирующих условия эксплуатации покрытий. Способы определения физико-химических свойств покрытий приведены в работе [49].

При разработке и выборе метода ускоренного испытания следует руководствоваться теми же принципами, которые были изложены в гл. 2 для ускоренных испытаний металлов, с учетом особенностей, обусловленных наличием на металле лакокрасочной пленки.

При проведении ускоренных испытаний следует учитывать коррозионную среду, в которой будут эксплуатироваться изделия с лакокрасочным покрытием, а также свойства материалов покрытий; температура испытания должна выбираться в соответствии с температурой, допустимой для данного материала. Для сокращения сроков испытания можно проводить на модельных системах, т. е. на системах с сокращенным числом слоев или с уменьшенной толщиной покрытия.

Как и при ускоренных испытаниях неокрашенных металлов, при определении защитной способности лакокрасочных покрытий необходимо проводить сравнительные испытания, т. е. одновременно испытывать покрытия, о которых есть данные о стойкости их в практических условиях и при ускоренных испытаниях.

Классификацию методов ускоренных испытаний защитных свойств лакокрасочных покрытий условно примем такой же, как и для металлов без покрытий, т. е. с учетом характера создаваемой среды.

Ускоренные испытания металлов с лакокрасочным покрытием проводят при непрерывном и периодическом погружении в различные электролиты или во влажных камерах, где воспроизводятся заданные условия.

Испытания при погружении в электролиты

При испытаниях окрашенных образцов в условиях полного или частичного погружения в электролиты очень важно правильно подготовить образцы. Окрашенные образцы не должны иметь оголенных мест, углы и края должны быть тщательно покрыты специальной замазкой или грунтовкой, стойкой в данной среде (обычно выбирают грунтовку естественной сушки). Необходимо следить за тем, чтобы толщина покрытия на всей поверхности образцов была одинаковой.

Для предотвращения касания образцов их погружают в отдельные сосуды, изготовленные из стекла, керамики, плексигласса, укрепляя на стеклянных крючках, подставках или капроновых нитях.

Поскольку свойства лакокрасочных покрытий сильно зависят от воздействия света, даже при погружении в электролит следует предусмотреть одинаковую освещенность всех испытуемых образцов. В том случае, когда необходимо выяснить влияние ватерлинии на защитные свойства покрытий, окрашенные образцы помещают в электролит лишь на $^1/_3$ их длины.

Электролитами для ускоренных испытаний в зависимости от условий эксплуатации, для которых предназначены покрытия, являются растворы NaCl концентрацией от 0,1 до 5%, искусственная морская вода, растворы кислот, щелочей и другие среды. Для ускорения процесса разрушения рекомендуется повысить температуру испытания и осуществлять перемешивание электролита или его циркуляцию.

Образцы для таких испытаний могут быть различной величины; чаще всего используют пластины размером 30×50; 50×100; 90×120 и 70×150 мм. Вместо пластин можно применять выточенные из металла стержни диаметром 12—15 и длиной 70—80 мм. В нижней части стержни должны быть закруглены для устранения влияния острых краев.

Испытания, воспроизводящие атмосферные условия

Лакокрасочные покрытия наиболее часто используются для защиты от атмосферной коррозии, поэтому и испытания, воспроизводящие эти условия, наиболее широко применяются в исследовательской и производственной практике.

Такие испытания проводят во влажной чистой атмосфере с периодической конденсацией или без нее, а также при введении в камеру различных агрессивных компонентов, содержащихся в атмосфере и ускоряющих процесс разрушения покрытий и металла под ними.

Одновременно при таких испытаниях предусматривают облучение и периодическое обрызгивание 3%-ным раствором хлорида натрия или водой, воспроизводящие условия работы конструкций в береговой зоне.

Если защитные покрытия предназначены для эксплуатации в промышленной атмосфере, в камеру вводятся диоксид серы, в морской — солевой туман, для эксплуатации в атмосфере химических производств — оксиды азота, хлор или другие компоненты.

Испытания проводят в аппаратах искусственной погоды — везерометрах.

В везерометре имеется цилиндрическая камера, в которой в вертикальном положении на специальных кассетах располагаются образцы металла с покрытием. Кассеты располагаются в радиальном положении на вращающемся барабанном устройстве. В аппарате предусматривается облучение двумя ртутно-кварцевыми лампами и двумя электродуговыми лампами, по-

следние располагаются внутри барабана горизонтально. Образцы в аппарате искусственной погоды периодически орошаются струями воды, направленными под углом 45° к поверхности барабана.

Необходимая влажность в аппарате поддерживается водой, находящейся в сборнике под барабаном. Аппарат снабжен автоматической регулировкой температуры и переключателем, позволяющим устанавливать различные режимы смачивания.

Испытания в аппарате искусственной погоды проводятся в течение 10 сут и состоят из 10 циклов. Образцы осматривают через 1, 3, 5 и 10 сут после выдержки на воздухе в течение 1 ч.

В этом же аппарате производят испытания и тех покрытий, которые предназначены для защиты металлов во влажном тропическом климате и северных районах нашей страны, испытания ведутся циклически; режимы устанавливаются в соответствии с ГОСТ 9.074—77, 9.401—79, 9.404—81.

Для оценки защитной способности ингибированных покрытий, предназначенных для защиты металлов в период транспортирования и хранения, проводятся следующие испытания: при повышенных относительной влажности и температуре воздуха без конденсации влаги и с периодической конденсацией влаги; при повышенных относительной влажности и температуре воздуха при одновременном воздействии диоксида серы с периодической конденсацией влаги; при воздействии соляного тумана и повышенной температуре воздуха.

Для этой же цели проводят испытания при погружении в 3%-ный раствор хлорида натрия или в дистиллированную воду.

Продолжительность испытаний ингибированных покрытий определяется временем, требующимся для поражения коррозией от 2 до 5% площади незащищенного образца, но не более двух месяцев.

Метод испытания выбирают в зависимости от характера атмосферы, в которой предполагается эксплуатировать ингибированное покрытие, а также от условий хранения и размещения защищаемых изделий.

Комплексная оценка декоративных и защитных свойств покрытий

При применении лакокрасочных покрытий для защиты от коррозии металлов важно оценить не только их защитные, но и декоративные свойства.

На основе результатов широких исследований была создана единая система оценки состояния покрытий при проведении испытаний в различных условиях (ГОСТ 9.407—84).

Эта система предусматривает комплексную оценку декоративных и защитных свойств в соответствии с пятибалльной шкалой (табл. 5.1 и 5.2) и на основании обобщенной оценки.

Таблица 5.1. **Шкала оценки декоративных свойств лакокрасочных покрытий**

Балл	Изменение блеска		Меление (по числу отпечатков)
	по блескомеру, %	при визуальном определении	
1	От 0 до 20	Без изменения	0
2	Свыше 20 до 40	Незначительное	До 2
3	Свыше 40 до 60	Значительное	Свыше 2 до 5
4	Свыше 60 до 80	Сильное	Свыше 5 до 8
5	Свыше 80	Очень сильное	Свыше 8

Изменение блеска покрытия определяют визуально или с помощью блескомера. Степень меления определяют по величине отпечатка на приборе ПМ-1 (ГОСТ 163.76—71). Изменение цвета устанавливают визуально по сравнению с контрольным образцом.

Показатели защитных свойств характеризуют долей разрушенной поверхности и размерами дефекта, за исключением сморщивания, для которого оценивают только долю поверхности, подвергшейся этому виду разрушения.

Доля разрушенной поверхности покрытия X измерется при наложении на поверхность образца пластины из прозрачного органического стекла с нанесенной сеткой размером 10×10 мм или проволочной сетки и вычисляется по формуле (%):

$$X = (\Pi_1/\Pi_2) \cdot 100,$$

где Π_1 — число квадратов, в которых наблюдается один из видов разрушений, характеризующих защитные свойства покрытия; Π_2 — общее число квадратов на прозрачной пластине или проволочной сетке.

Доля разрушенной поверхности покрытия X измеряется при (%) визуально.

Таблица 5.2. **Шкала оценки защитных свойств лакокрасочного покрытия в зависимости от доли разрушенной поверхности (%)**

Балл	Доля разрушенной поверхности (%) при наличии		Относительная оценка показателя a
	растрескивания, отслаивания, пузырей, выветривания (растворения), сморщивания	коррозии металла	
1	—	—	1,0
2	До 5	До 1	0,7
3	Свыше 5 до 25	Свыше 1 до 5	0,5
4	Свыше 25 до 50	Свыше 5 до 15	0,1
5	Свыше 50	Свыше 15	0,0

Изменение цвета при визуальном определении	Грязеудержание при визуальном определении
Без изменения	Механические частицы отсутствуют
Незначительное посветление или потемнение	Отдельные механические частицы
Появление различных оттенков цвета покрытия	Налет механических частиц; цвет покрытия различим
Цвет покрытия плохо различим	Налет механических частиц; цвет покрытия плохо различим
Цвет покрытия не различим	Налет механических частиц; цвет покрытия неразличим

Размеры пузырей и очагов коррозионных разрушений выражают величиной диаметра (мм) и измеряют линейкой. Размеры растрескивания, отслаивания, выветривания (растворения) характеризуют глубиной разрушения покрытия — верхнего слоя, до грунтовки, до окрашиваемой поверхности — и определяют визуально или с помощью лупы.

Оценив декоративные и защитные свойства покрытия, приступают к составлению обобщенной оценки с учетом изменения каждого показателя. За обобщенную оценку состояния покрытия по декоративным свойствам принимают максимальный балл, отмеченный хотя бы для одного показателя по табл. 5.1 и 5.3. Для обобщенной оценки защитных свойств покрытия принимают максимальный балл.

Запись проведенной обобщенной оценки по декоративным и защитным свойствам производится в виде баллов.

Для более точной количественной характеристики состояния покрытия при исследовательских работах вводятся понятия «весомости» показателя (его влияния на общее состояние по-

Таблица 5.3. **Шкала оценки защитных свойств лакокрасочного покрытия в зависимости от размера отдельных разрушений**

Балл	Размер пузырей и очагов коррозионных разрушений (диаметр, мм)	Растрескивание, отслаивание, выветривание (растворение)	Относительная оценка показателя π
1	0	Отсутствие разрушения	1,0
2	До 0,5	Разрушение верхнего слоя, видимое при увеличении в 10 раз	0,8
3	Свыше 0,5 до 1,0	Разрушение верхнего слоя, видимое невооруженным глазом	0,4
4	Свыше 1,0 до 3,0	Разрушение до грунтовки	0,2
5	Свыше 3,0	Разрушение до окрашиваемого металла	0,0

Таблица 5.4. Коэффициенты весомости в обобщенной количественной оценке свойств лакокрасочных покрытий при испытании в разных средах

Показатель	Коэффициенты весомости в обобщенной оценке X		
	кислоты, щелочи, растворы солей, вода	органические соединения	атмосферные условия
Декоративные свойства (АД)			
Блеск (Б)	0,25	—	0,25
Цвет (Ц)	0,25	—	0,25
Грязеудержание (Г)	0,25	—	0,25
Меление (М)	—	—	0,25
Защитные свойства (АЗ)			
Выветривание (В)	—	—	0,15
Растрескивание (Т)	0,05	0,10	0,20
Отслаивание (С)	0,15	0,10	0,15
Сморщивание (СМ)	0,15	0,35	—
Растворение (Р)	0,05	0,05	—
Пузыри (П)	0,20	0,25	0,15
Коррозия металла (К)	0,40	0,10	0,40
Линейный размер разрушения (ЛР)	0,15	0,15	0,15

крытия) и устанавливается относительная оценка а каждого показателя в пределах от 0 до 1 (см. табл. 5.1 и 5.2). Расчет обобщенной оценки состояния декоративных свойств АД производится по уравнению

$$АД = ХаБ + ХаЦ + ХаГ + ХаМ,$$

где X — коэффициент весомости каждого вида разрушения (табл. 5.4); аБ, аЦ, аГ, аМ — относительные оценки изменения блеска цвета, грязеудержания, меления (величины в зависимости от балла определяются по табл. 5.2).

Расчет обобщенной оценки состояния защитных свойств покрытия АЗ для атмосферных условий производится по уравнению

$$АЗ = ХВ + ХР + ХС + ХП + ХЦ + ХК.$$

Для защитных и декоративных свойств относительная оценка отсутствующих показателей принимается равной единице.

Для жидких сред расчет обобщенной оценки защитных свойств покрытия производится по уравнению

$$АЗ = ХВ + ХТ + ХС + ХСМ + ХП + ХР + ХК,$$

где В, Т, С, СМ, П, Р, К — количественные оценки выветривания, растрескивания, отслаивания, сморщивания, пузырей, растворения и коррозии металла.

Эти показатели вычисляются по приведенным ниже формулам:

$$В = 0{,}6аВ + 0{,}4аЛР; \qquad Т = 0{,}6аТ + 0{,}4аЛР;$$
$$С = 0{,}6аС + 0{,}4аЛР; \qquad СМ = аСМ;$$
$$Р = 0{,}6аР + 0{,}4аЛР; \qquad П = 0{,}6аП + 0{,}4аЛР;$$
$$К = 0{,}6аК + 0{,}4аЛР.$$

Значения аВ, аТ, аС, аСМ, аР, аП, аК берутся из табл. 5.2; ЛР — линейный размер разрушения и его относительная оценка a устанавливаются в соответствии с табл. 5.3; коэффициенты весомости показателя ЛР приведены в табл. 5.4.

Кроме рассмотренной комплексной оценки декоративных и защитных свойств лакокрасочных покрытий, испытывающихся в различных условиях, принятой в настоящее время, существуют и другие способы оценки.

Так, например, при ускоренных испытаниях ингибированных покрытий для временной защиты изделий при транспортировании и хранении в зависимости от требований, предъявляемых к ним, и цели испытания выбирают следующие критерии оценки: по площади коррозионных поражений металлической поверхности образцов; по времени до появления первого коррозионного очага; по изменению электрохимических свойств в процессе испытания.

Допускается также производить оценку по изменению массы металлического образца после удаления покрытия и оптическим методом — по изменению блеска металлической поверхности образцов после удаления покрытия. Блеск и его изменения определяют по коэффициенту отражения или визуально — путем сравнения с поверхностью стандартных образцов.

Продолжительность испытаний защитной способности ингибированных покрытий должна быть такой, чтобы доля прокорродировавшей поверхности незащищенного образца составляла 2—5%, но не более 2 месяцев.

Следует отметить, что образцы с покрытием и без него должны испытываться одновременно. Для оценки свойств покрытий в процессе испытаний производятся периодические съемы части образцов через установленные программой сроки.

Для оценки защитных свойств ингибированных покрытий и систем покрытий применяется электрохимический метод.

Электрохимический метод оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий

Существует ряд электрохимических методов для оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий в лабораторных условиях. Эти методы описаны в гл. 2 и основаны на наложении постоянного тока, что может привести к преждевременному разрушению материала покрытия, а также требует учета омического сопротивления лакокрасочной пленки.

Наибольшее распространение получил импедансный метод оценки защитных свойств как тонкослойных лакокрасочных покрытий, так и систем покрытий [50—52].

Импедансный, или, как его часто называют, емкостно-омический, метод заключается в измерении емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите, изменяющихся под воздействием коррозионной среды. Метод основан на представлении, что металл с покрытием при погружении в электролит описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно, иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой — лакокрасочное покрытие.

По мере увеличения несплошности покрытия и появления участков с прямой проводимостью электролит достигает поверхности металла, и измеряемая емкость будет определяться суммой электрической и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты, а электрохимическая емкость сильно зависит от частоты и возрастает по величине под воздействием электролита. Сопротивление зависит от частоты переменного тока в том случае, когда покрытие обладает высокими изоляционными свойствами, что характерно для начального момента воздействия электролита на лакокрасочное покрытие и для покрытий с высокими защитными свойствами. Для покрытий с низкими защитными свойствами характерно отсутствие или малая зависимость сопротивления от частоты.

Исходя из этого, за критерий оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий в этом методе принято изменение частотной зависимости емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите. Экспериментально было установлено, что измерения составляющих импеданса достаточно проводить при трех частотах: 500, 1000 и 20 000 Гц.

Измерения проводят на мостах переменного тока типа Р-568 (для ингибированных покрытий) [50] и на мосте Р-571 [52] или на установке, собранной из отдельных приборов [51]. В мостах

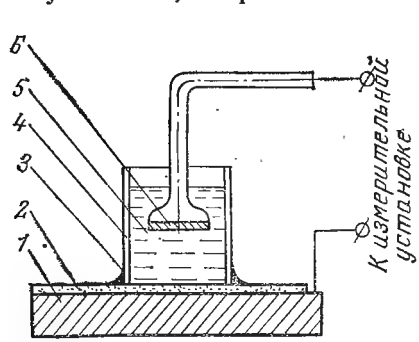


Рис. 5.1. Электрохимическая ячейка для измерения емкости и сопротивления металла с лакокрасочным покрытием:

1 — металл; *2* — покрытие; *3* — уплотнительная замазка; *4* — стеклянный стакан; *5* — электролит; *6* — вспомогательный электрод из платинированной платины

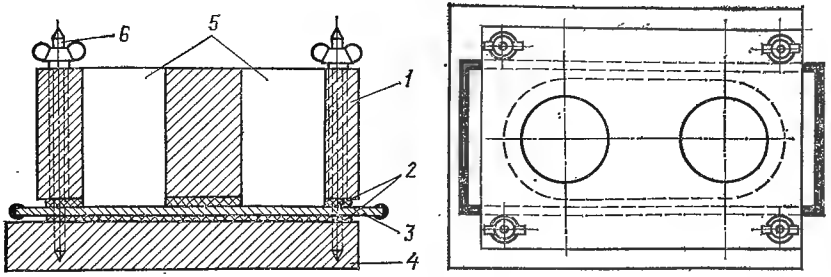


Рис. 5.2. Приспособление для креплеиия стеклянных стаканов на окрашенном металле:

1 — брусок из органического стекла; *2* — два слоя химически стойкой резины; *3* — образец; *4* — подставка из текстолита или органического стекла; *5* — полые стеклянные цилиндры; *6* — шпилька длиной 90 мм

и на установках используется наложение переменного тока с низким напряжением (100 мВ), не оказывающее влияния на свойства покрытия.

Измерения могут проводиться на образцах для ускоренных испытаний в виде пластин. Для проведения измерений применяют стеклянные полые трубки диаметром 25 мм и высотой 40 мм, наклеиваемые на образец. Образующаяся таким образом ячейка схематично представлена на рис. 5.1. В качестве вспомогательного электрода используется платинированная платина. При испытаниях в газовых средах для оценки защитных свойств этим методом используется специальное приспособление, позволяющее в момент измерения укреплять полые стеклянные цилиндры на окрашенных образцах. Схема такого приспособления показана на рис. 5.2. Рабочими поверхностями в этом случае являются участки поверхности на дне стеклянных сосудов. Для простоты расчетов целесообразно использовать стаканы с таким диаметром, чтобы образовывался электрод с поверхностью, кратной 1 $см^2$.

Вспомогательный электрод опускается в электролит, налитый в стаканы на $^2/_3$ его высоты; при этом электрод не должен касаться окрашенной поверхности. К измерительной установке или мосту ячейка подключается двумя контактами: вспомогательным электродом и участком образца с удаленным покрытием.

После того как в стаканы налит электролит, система должна быть выдержана перед измерениями в течение 0,5—1 ч.

Продолжительность испытаний устанавливается исследователем в зависимости от вида покрытия и условий испытания. Обычно первые результаты можно уже получить через 10—15 сут, ранее чем появились видимые изменения покрытия.

Если в мостах или установке емкость C и сопротивление R соединены последовательно, то полученные результаты необхо-

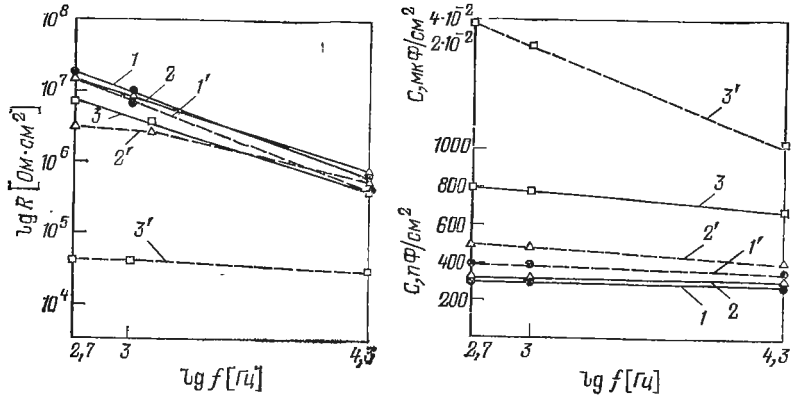


Рис. 5.3. Зависимость сопротивления покрытий R от частоты переменного тока f (толщина покрытия 50—55 мкм):

1 — 2 слоя грунта АК-070+3 слоя эмали ХВ-16; *2* — 5 слоев грунта АК-070+1 слой эмали ХВ-16; *3* — 1 слой грунта АК-070+2 слоя эмали ХВ-16;
1—3 — в начальный момент; *1′—3′* — после испытания в 3%-ном растворе NaCl

Рис. 5.4. Зависимость емкости покрытия (толщина 50—55 мкм) от частоты переменного тока:

1 — 2 слоя грунта АК-070+3 слоя эмали ХВ-16; *2* — 5 слоев грунта АК-070+1 слой эмали ХВ-16; *3* — 1 слой грунта АК-070+2 слоя эмали ХВ-16;
1—3 — в начальный момент; *1′—3′* — после испытания в 3%-ном растворе NaCl

димо пересчитать по формулам

$$C = \frac{C_{изм}}{1 + (2\pi f)^2 C^2_{изм} R^2_{изм}};$$

$$R = \frac{R_{изм}[1 + (2\pi f)^2 C^2_{изм} R^2_{изм}]}{(2\pi f)^2 C^2_{изм} R^2_{изм}},$$

где $C_{изм}$ — емкость, отнесенная к единице поверхности; f — частота переменного тока; $R_{изм}$ — сопротивление при данной частоте тока, отнесенное к единице поверхности.

Защитную способность покрытий оценивают по характеру зависимости составляющих импеданса от частоты переменного тока, графически представляемой в координатах $\lg R$—$\lg f$; C — $\lg f$.

Для примера приведем полученные этим методом зависимости при испытании систем покрытий при погружении в 3%-ный раствор хлорида натрия (рис. 5.3 и 5.4). Как видно из рисунков, сопротивление и емкость покрытия из двух слоев грунтовки и трех слоев эмали (кривые *1*) мало изменяются под влиянием коррозионной среды, следовательно, это наиболее стойкая из изученных систем. У системы из пяти слоев грунтовки и одного слоя эмали (кривые *2*) после испытания появляется площадка на кривой, выражающей зависимость сопротивления от частоты переменного тока (рис. 5.3, кривая *2′*). Проявляется и слабая зависимость емкости от частоты (рис. 5.4, кривая *2′*). Следовательно, эта система обладает худшими защитными свойствами, чем система из двух слоев грунтовки и трех слоев эмали.

Самыми слабыми защитными свойствами из изученных обладает система из двух слоев грунтовки и одного слоя эмали (обозначена цифрой *3*). У этой системы сопротивление после испытания снизилось на два порядка и уже не

зависит от частоты (рис. 5.3, кривая 3'), а емкость, включающая в себя электрохимическую емкость, возросла по величине и сильно зависит от частоты (рис. 5.4, кривая 3').

Для сопоставимости получаемых результатов необходимо измеренные значения сопротивления и емкости относить к единице поверхности, для чего сопротивление умножается, а емкость делится на площадь и выражаются соответственно в Ом·см^2 и мкФ/см^2. Необходимо также указывать, для какой толщины покрытия получены приводимые данные.

Допускается сравнивать величины сопротивления и емкости для образцов с различными покрытиями, не приводя к единице поверхности, но в этом случае следует указывать размеры площади, на которой проводились измерения.

Преимуществом этого метода оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий является то, что он позволяет получить объективные данные о защитных свойствах покрытий и их изменении под влиянием коррозионной среды задолго до появления видимых коррозионных поражений.

Конечной целью всех ускоренных испытаний является не только получение сравнительных данных, но и прогнозирование коррозионной стойкости и защитной способности покрытий на длительный срок.

В работах [53, 54] предпринята попытка долгосрочного прогноза коррозионных потерь металла под лакокрасочным покрытием. Расчет производится с помощью физико-математической модели, в основу которой положено предположение, что скорость коррозии под покрытием пропорциональна доле активной части поверхности, не занятой адгезионными связями и продуктами коррозии. Расчетные данные были сопоставлены с экспериментальными, полученными на коррозионных станциях за период около 4 лет; расхождение составило 20%.

Окончательный вывод о пригодности описанного метода можно сделать лишь после более широкой проверки его для различных систем покрытий.

Раздел III ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Существующие в настоящее время лакокрасочные покрытия не могут в полной мере изолировать металл от внешней среды. Коррозионно-активные вещества, проникая через защитные пленки, способствуют протеканию электрохимических реакций на металле. При этом скорость протекания реакций зависит как от природы пленкообразующего, на основе которого создано покрытие, так и от стойкости защищаемого металла.

Таким образом, систему металл — покрытие — электролит следует рассматривать как электрохимически активную, имеющую специфические свойства, связанные с наличием на поверхности металла пленки лакокрасочного покрытия, изменяющего характер диффузии реагирующих веществ и кинетику электрохимических реакций. Эта система, следовательно, может описываться стационарными потенциалами, поляризационными характеристиками, омическим сопротивлением, емкостью, скоростью диффузии и т. п.

Глава 6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время существуют различные точки зрения на то, какими свойствами определяется защитная способность покрытия. По мнению одних исследователей, главную роль играет адгезия; по мнению других, — диффузионные ограничения, создаваемые пленкой; некоторые исследователи придают большое значение высокому омическому сопротивлению лакокрасочных пленок [55], способствующему повышению их защитной способности. На самом же деле защитные свойства лакокрасочных покрытий определяются суммой физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырем основным характеристикам [20]:

электрохимические и изоляционные свойства покрытий;

способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных агентов к металлической поверхности;

способность покрытий, содержащих пленкообразующее, пигмент или ингибитор, пассивировать или электрохимически защищать металл;

адгезионные и механические свойства покрытий.

Все эти свойства связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние. Ухудшение, например, свойств пленки как диффузионного барьера немедленно приведет к уменьшению адгезии вследствие развития коррозионного процесса под пленкой. Поэтому сама по себе адгезия, как бы высока она ни была, не может обеспечить длительную защиту металла от коррозии. Точно так же не могут обеспечить длительную защиту покрытия с высокими диффузионными ограничениями, но со слабой адгезией.

Электрохимические потенциалы и токи коррозии

Металлы с нанесенными на них лакокрасочными пленками приобретают более положительный потенциал, чем неокрашенный металл. Если пленки не содержат пассивирующих пигментов, механизм возникновения на металле более по-

ложительного потенциала не связан с замедлением проникновения воды и кислорода к металлу, так как это вызвало бы сдвиг потенциала в сторону отрицательных значений. Поскольку наблюдается обратное, то единственно возможный вывод — лакокрасочные пленки сильно затрудняют течение анодной реакции ионизации металла. Такой эффект обусловлен малой проницаемостью ионов через пленки по сравнению с кислородом и водой.

Согласно данным работы [20], можно представить следующие случаи установления на окрашенном металле более положительного потенциала (рис. 6.1).

1. Полимерные пленки обладают электронной проводимостью, и катодный процесс протекает на покрытии на границе раздела электролит — пленка. Анодный процесс концентрируется в поре. Благодаря большой катодной поверхности плотность тока на аноде (в поре) становится большой, и металл начинает анодно поляризоваться, что смещает его потенциал в сторону положительных значений.

2. Участки металла, покрытые полимерной пленкой, также активны по отношению к катодному процессу, однако электронная проводимость пленок исключается; допускается, что пленки хорошо пропускают кислород и воду, и катодный процесс развивается на границе раздела металл — лакокрасочное покрытие. Иными словами, катодный процесс протекает под пленкой, а анодный — в порах. И в этом случае активно действующий катод с большой поверхностью будет способствовать созданию в порах больших плотностей тока, которые вызовут заметную анодную поляризацию и смещение стационарного потенциала в сторону положительных значений.

3. Значительная часть поверхности, покрытой полимерной пленкой, является инертной и не участвует в электродных процессах. Как катодный, так и анодный процессы концентрируют-

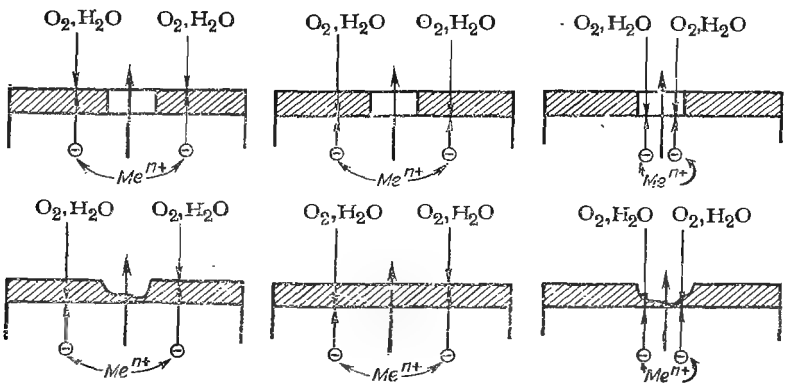


Рис. 6.1. Схема механизма установления на металле с полимерным покрытием более положительного потенциала

ся в порах. В этом случае установление на окрашенном металле более положительного потенциала может быть объяснено тем, что переход ионов металла в электролит через поры осуществляется с большими затруднениями, чем переход кислорода и воды.

4. Пленка не имеет пор, и перенос реагентов, необходимых для протекания электрохимических реакций и установления потенциала, происходит через само вещество пленки. Катодный процесс в данном случае гипотетически может протекать как под пленкой, так и на поверхности раздела пленка — электролит. Установление на окрашенном металле более положительного потенциала и в этом случае указывает на то, что проводимость пленок для ионов защищаемого металла через вещество пленки много ниже проводимости воды и кислорода.

5. Пленка на различных участках имеет неодинаковую толщину. На тех участках, где пленка толще, благодаря меньшей ионной проводимости потенциал металла положительнее, чем на участках с более тонкой пленкой. Участки с утолщенной пленкой превращаются в катоды, а участки с тонкой пленкой — в аноды. Благодаря поляризации анодных участков стационарный потенциал металла приобретает более положительное значение.

6. Исходя из тех же предпосылок, которые перечислены в п. 5, и допуская, что на поверхности металла кроме плохо покрытых участков имеются относительно толстые слои, превращающие значительную часть поверхности в инертный электрод, можно предположить, что катодные и анодные процессы концентрируются в местах, где покрытие имеет недостаточную толщину. Анодная поляризация участка с наименее тонкой пленкой также приведет к более положительным значениям потенциала электрода.

Обычные лакокрасочные пленки (не содержащие специальных добавок) электронной проводимостью не обладают, поэтому случай, описанный в п. 1, маловероятен, все другие случаи основаны на том, что окрашенная поверхность электрохимически неоднородна. Установлено [56], что лакокрасочные пленки имеют участки с различной плотностью поперечных связей. В электролитах у таких пленок проявляется проводимость двух видов: прямая — D, когда сопротивление меняется вслед за изменением концентрации раствора, а инверсионная — I, когда сопротивление не соответствует изменению концентрации электролита. Пленки, имеющие D-проводимость, при разбавлении раствора приобретают I-проводимость, и, наоборот, пленки, имеющие I-проводимость, после выдержки в этих растворах приобретают D-проводимость.

Измерения потенциалов по поверхности металла с покрытием с помощью микроэлектрода показали, что на различных участках поверхности регистрируются значения потенциалов, отличающиеся примерно на 100 мВ. Результаты опытов с эпокси-

полиамидными покрытиями на металле [57] также указывают на неоднородность покрытий, поскольку при движении микрозонда по поверхности окрашенного металла, помещенного в электролит, наблюдаются существенные изменения импеданса системы.

Наличие гетерогенности пленок неблагоприятно с точки зрения защиты металлов от коррозии, так как градиент потенциала обусловливает увеличение ионной проводимости пленок и усиление электроосмотического проникновения воды. По данным Майна [56], исследовавшего полистирольные пленки, основную роль в переносе вещества играет электроосмотическое проникновение, поэтому важным условием получения пленок с хорошими защитными свойствами является равномерность покрытия.

Равномерность покрытия важна еще и потому, что при неоднородности покрытия на поверхности могут функционировать коррозионные элементы типа: покрытый участок — непокрытый (пора, дефект) или участок, покрытый тонким слоем, — участок с более толстым слоем лакокрасочного покрытия. На рис. 6.2 показано возникновение тока в паре металл с покрытием — металл без покрытия. В этой паре окрашенный электрод является катодом, неокрашенный — анодом.

Метод оценки защитной способности покрытий по времени и величине тока, возникающего в таких парах, довольно широко применяется, однако следует предупредить экспериментаторов, что такая характеристика защитных свойств зависит от многих параметров, например от характера ионов электролита, в котором производится измерение. Сказанное можно проиллюстрировать данными, приведенными в табл. 6.1. Анализ приведенных данных показывает, что время появления тока и его установившаяся величина зависят как от характера нанесен-

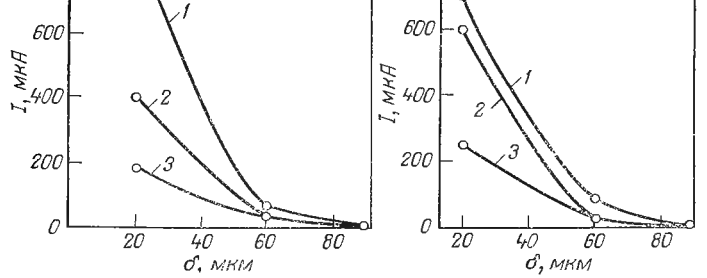


Рис. 6.2. Сила тока, возникающая между двумя электродами, разделенными полимерной пленкой (напряжение 1 В, ток регистрировался через 30 мин; площадь электрода 1 см²):
а — 0,5 н. раствор NaCl; *б* — 0,5 н. раствор Na_2SO_4; *1* — нитратцеллюлозная; *2* — алкидная; *3* — из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом

Таблица 6.1. **Время до появления тока и его установившееся значение в ячейке, разделенной лакокрасочной пленкой**

Пленка	Число слоев	Время до появления тока				Величина установившегося тока через 35 мин, мкА			
		NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$NaNO_3$	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$NaNO_3$
Нитратцеллюлозная	1	1 с	1 с	1 с	1 с	900	750	900	800
	3	1 с	1 с	1 с	1 с	60	15	125	60
	5	3 мин	30 мин	10 мин	3 мин	0,04	0	0,02	0,1
Алкидная	1	1 с	1 с	1 с	1 с	400	625	450	750
	3	1 с	1 с	1 с	1 с	20	75	150	150
	5	75 мин	3 мин	10 мин	3 мин	0	0,02	0,15	160
Из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом (СВХ-40)	1	1 с	1 с	1 с	1 с	200	250	400	600
	3	72 ч	72 ч	72 ч	72 ч	0	0	0	0
	5	96 ч	96 ч	96 ч	96 ч	0	0	0	0

ного покрытия, так и от характера аниона раствора. Раньше всего ток возникает, если электрохимическая ячейка разделена пленкой из нитратцеллюлозы: эта закономерность сохраняется не только для однослойных пленок, но и для пленок, нанесенных в несколько слоев. Оказывает существенное влияние и характер аниона электролита, такие анионы, как NO_3^- и CO_3^{2-}, проникают через изученные пленки легче, чем Cl^- и SO_4^{2-}, поэтому величины установившихся токов соответственно больше.

В развитии коррозионного процесса на металле под полимерной пленкой безусловно играет роль и большое омическое сопротивление этой пленки, однако оно не является определяющим.

Поляризационные характеристики и природа сопротивления покрытия

Хотя мы еще не располагаем возможностью непосредственного определения скоростей электрохимических реакций при наличии лакокрасочной пленки, но о них можно судить по величине поляризационных сопротивлений. Одним из таких методов является построение кривых зависимости силы тока от разности потенциалов между двумя электродами, один из которых имеет покрытие. Присоединяя электрод с покрытием к положительному или отрицательному полюсам, можно исследовать эффективность его действия в качестве катода или анода. Этим же методом можно изучать ионную проницаемость неадгезированных пленок.

Примером применения этого метода являются кривые зависимости изменения тока от толщины покрытий (см. рис. 6.2).

Приведенные данные позволяют определить, какое из покрытий обладает лучшей защитной способностью (в данном случае сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом). Недостатком этого метода является ограничение величины прикладываемого напряжения свойствами покрытия, т. е. способностью покрытия к необратимым изменениям по достижении некоторой критической величины напряжения. На ранней стадии электрохимических исследований лакокрасочных покрытий было предложено [58] изучать поведение контактных пар. Электрод с покрытием в одном случае присоединяли к платиновому электроду и подвергали тем самым анодной поляризации, в другом — к цинковому электроду (катодная поляризация). Этот метод не дает возможности регулировать прикладываемое напряжение, однако позволяет получать некоторые сравнительные результаты.

Существует довольно распространенная точка зрения, согласно которой полимерные покрытия замедляют коррозионные процессы главным образом благодаря включению в систему большого омического сопротивления. По величине этого сопротивления предлагалось определять степень защитного действия полимерных пленок. Хотя омическое сопротивление R_Ω покрытий характеризует в некоторой степени диффузию электролитов через покрытие, само по себе оно не может характеризовать защитные свойства покрытий, так как, как будет показано ниже, составляет лишь незначительную долю от общего сопротивления. Основную долю составляет поляризационное сопротивление $R_п$.

Мостовые измерения на переменном токе не позволяют получить абсолютные значения R_Ω и $R_п$ еще и потому, что неизвестна эквивалентная схема электрода с покрытием. Вначале систему металл — покрытие — электролит еще можно рассматривать как конденсатор с потерями и считать, что омическое сопротивление в порах подключается последовательно к электрохимической емкости C_2 и параллельно — к электрической C_1 и сопротивлению R (рис. 6.3). По мере набухания и разрушения покрытия систему уже нельзя рассматривать как электрический конденсатор с потерями и смоделировать ее весьма затруднительно.

В связи с этим был разработан [20] осциллографический метод, позволяющий количественно определить величину омического и поляризационного сопротивлений в электролитах при наложении постоянного тока. Первая особенность этого метода заключается в том, что величина омического сопротивления покрытия определяется на осциллографе через $1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-4}$ с до того, как поляризационные явления успевают развиться. Вторая особенность состоит в том, что особым приемом удается измерить силу истинного омического тока и таким образом по импульсу напряжения рассчитать величину омического сопротивления. Схема установки приведена на рис. 6.4. В цепь обычной гальваностатической схемы включены последовательно два

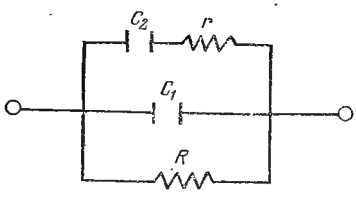


Рис. 6.3. Эквивалентная электрическая схема:

R — активное сопротивление, эквивалентное диэлектрическим потерям конденсатора (диэлектрическая прокладка — исследуемая пленка); r — сопротивление электролита в порах; C_1, C_2 — электрическая емкость соответственно конденсатора и на дне пор

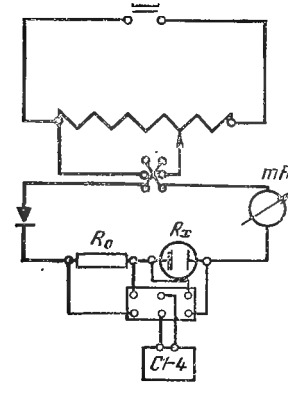


Рис. 6.4. Схема измерения омического и поляризационного сопротивления покрытий при постоянном токе (обозначение см. в тексте)

нагрузочных сопротивления. Одно из них (R_x) представляет собой ячейку с испытуемым и вспомогательным (платинированная платина) электродами. Другое (R_0) — известное постоянное сопротивление. Импульсы напряжения, возникающие на сопротивлениях R_x и R_0, при замыкании цепи подаются на вход осциллографа с длительным послесвечением экрана, работающего в режиме ждущей развертки с синхронизированным внутренним запуском исследуемого сигнала и определенной скорости горизонтальной развертки. Использование прибора с длительным послесвечением экрана позволяет провести измерения за весьма короткий промежуток (до $1 \cdot 10^{-5}$ с) после замыкания цепи до развития электрохимической поляризации.

Сигналы с нагрузочных сопротивлений снимаются по очереди: сначала с R_0, затем по возвращении луча в исходное положение — с R_x или в обратной последовательности. Величина постоянного нагрузочного сопротивления R_0 подбирается таким образом, чтобы, с одной стороны, передний фронт импульса напряжения, возникающего на этом сопротивлении при замыкании цепи, был достаточно большим для достоверного измерения сигнала осциллографа; с другой стороны, чтобы величина постоянной времени испытуемого электрода была меньше постоянной времени остальной цепи. Кроме того, как R_0, так и R_x не должны превышать входное сопротивление осциллографа. На рис. 6.5 представлены типичные осциллограммы импульсов напряжения, снятые соответственно с R_0 и R_x. По измеренному переднему фронту импульса напряжения, снимаемого с постоянного нагрузочного сопротивления (участок $АБ$ осциллограммы на рис. 65, *а*), находим силу начального тока внешней поляризации i_Ω (омический ток). По найденной i_Ω и измеренной безынерционной части переднего фронта импульса (участок $АБ$ на рис. 65, *б*), снимаемого с электролитической ячейки E_Ω (омическое напряжение), определяется омическая составляю-

щая общего сопротивления исследуемого электрода. Поляризационная составляющая общего сопротивления находится аналогичным образом по измеренной в вольтах глубине поляризационного спада импульса, снимаемого с постоянного сопротивления (ордината *БВ* на рис. 65, *а*), и высоте поляризационной части импульса, снимаемого с ячейки (ордината *БВ* на рис. 65, *б*). Поскольку активная поверхность окрашенного электрода очень мала, а вспомогательного (платинированная платина) велика, токи поляризации малы (5—15 мкА/см²), можно рассматривать вспомогательный электрод как неполяризуемый и весь импульс напряжений, снимаемый с ячейки, относить к окрашенному электроду. Полное сопротивление электрода находится как сумма омической и поляризационной составляющих либо по высоте участков осциллограмм, отвечающих уже заполяризованному электроду и установившемуся току поляризации (ордината *АВ* на рис. 6.5, *а*). Пользуясь данной методикой, можно также определить по времени развития τ инерционной части импульса до стационарной площадки (абсцисса *АС* на рис. 6.5, *а*), характеризующей скорость поляризации, активную часть поверхности электрода, принимающую участие в электрохимических реакциях. Очевидно, что чем больше активная часть поверхности электрода, тем медленнее будет развиваться инерционная часть импульса. Иными словами, чем больше скорость поляризации, тем меньше эффективная поверхность металла, участвующая в реакции. Для пористых покрытий по времени поляризации можно определить площадь пор, а для непористых покрытий, через которые перенос ионов и воды совершается по самому материалу или временным скрытым порам, — «условную пористость», эквивалентную активной части поверхности электрода. Для этого, очевидно, необходимо знать закон изменения времени поляризации $\tau_п$ в зависимости от пористости или величины активной части поверхности электрода.

Величина эффективной поверхности $S_{эф}$ определяется следующим образом. Измеряется время поляризации при определенной плотности тока поляризации (15 мкА/см²), затем плен-

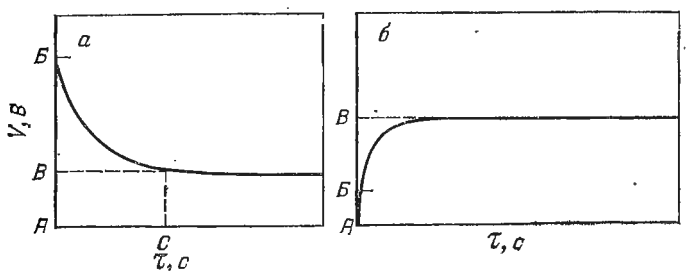


Рис. 6.5. Осциллограммы импульсов напряжения:
а — сняты с нагрузочного сопротивления R_0; *б* — сняты с электрохимической ячейки R_x

ка покрытия прокалывается и снова измеряется $\tau_п$ образца с известной активной частью поверхности. Далее строится кривая зависимости времени поляризации от соотношения эффективной площади к общей площади образца. Полученная кривая экстраполируется к ординате, соответствующей времени поляризации образца с неизвестной активной поверхностью; по точке пересечения определяется величина эффективной (активной) площади образца без прокола.

Величина суммарной поверхности пор, определенная этим методом, хорошо совпадала с величиной эффективной поверхности, определенной другими методами.

На рис. 6.6 приведена зависимость омического и поляризационного сопротивлений покрытия на основе нитрата целлюлозы от плотности тока. Из рисунка видно, что омическое сопротивление значительно ниже поляризационного (соответственно 0,5—1,4 и 4,4—18 кОм·см^2). Кроме того, омическое сопротивление линейно зависит от плотности тока. Катодное поляризационное сопротивление намного больше анодного. Последнее указывает на то, что коррозионный процесс под пленкой протекает так же, как и на чистой стальной поверхности, — с катодным ограничением. Однако по мере увеличения плотности тока, т. е. смещения потенциала в область отрицательных значений, сопротивление протеканию катодного процесса снижается, и скорость процесса увеличивается. При плотности тока, равной 15—20 мкА/см^2, поляризационное сопротивление для катодного процесса становится соизмеримым с сопротивлением для анодного процесса.

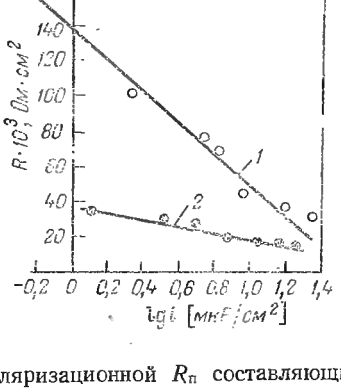


Рис. 6.6. Зависимость омической $R_Ω$ и поляризационной $R_п$ составляющих общего сопротивления железного электрода с нитратцеллюлозным покрытием от плотности тока катодной и анодной поляризации в 0,5 н. растворе NaCl

Рис. 6.7. Зависимость поляризационного сопротивления $R_п$ нитратцеллюлозного покрытия от плотности тока:
1 — $R_п^к$; *2* — $R_п^а$

Для покрытия на основе нитрата целлюлозы наблюдается линейная зависимость поляризационного сопротивления от логарифма плотности тока (рис. 6.7).

Сильное падение поляризационного сопротивления катодной реакции при увеличении плотности тока может быть либо следствием преодоления потенциального барьера, стоящего на пути присоединения электрона к восстанавливающейся на электроде частице (кислород), либо облегчения процесса диффузии кислорода и воды через полимерную пленку благодаря увеличению электроосмоса.

Емкость окрашенного металла

Не менее важной характеристикой металла с покрытием является его емкость. Если само по себе покрытие не набухает и его диэлектрическая проницаемость не меняется, то она может характеризовать объем пор в покрытии и, следовательно, его пористость. Если же покрытие набухает, емкость часто может характеризовать объем абсорбированной воды.

Необходимо, однако, отличать электрохимическую емкость от электрической. В том случае, когда на поверхности металла имеется сплошное полимерное покрытие, измеряемая емкость является емкостью электрического конденсатора; когда же покрытие на поверхности металла пористое, емкость представляет собой электрохимическую емкость металла в порах покрытия. Поскольку существует различная зависимость электрической и электрохимической емкости от частоты переменного тока, можно, изучая дисперсию емкости с частотой, определить характер покрытия на поверхности металла и что с ним происходит при воздействии электролита.

Электрохимическая емкость с увеличением частоты переменного тока уменьшается по уравнению

$$C = A/\sqrt{2\pi f},$$

где A — постоянная; f — частота, Гц.

Емкость электрического конденсатора в пределах звуковых частот не зависит от частоты, поэтому, когда имеется сплошное покрытие с плотной структурой, его емкость не будет зависеть от частоты, поскольку в этом случае будет измеряться емкость электрического конденсатора. На пористом покрытии, наоборот, будет наблюдаться сильная зависимость емкости от частоты, так как в этом случае мы в основном измеряем электрохимическую емкость. Последнее хорошо иллюстрируется результатами, представленными на рис. 6.8. [51].

Для однослойных покрытий из нитратцеллюлозы и алкидной смолы, являющихся пористыми, обнаружена сильная зависимость емкости от частоты, причем для более пористого покрытия из нитрата целлюлозы емкость по абсолютной величине больше, чем для покрытий на основе алкидной смолы.

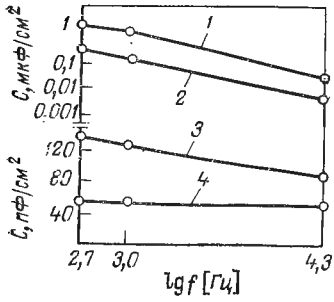


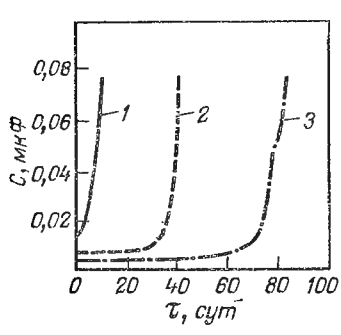
Рис. 6.8. Зависимость емкости покрытия C от частоты переменного тока:

1 — однослойная нитратцеллюлозная пленка; *2* — однослойная алкидная пленка; *3* — пятислойная нитратцеллюлозная пленка; *4* — пятислойная алкидная пленка

По мере увеличения числа слоев емкость электрода снижается, и частотная зависимость не так ярко выражена. Для пятислойных покрытий из алкидной смолы дисперсия емкости с частотой не отмечена, что указывает на хорошие изолирующие свойства этого покрытия. Даже пятислойное (60 мкм) нитратцеллюлозное покрытие полностью не изолирует металл от коррозионной среды, что подтверждается зависимостью емкости от частоты переменного тока.

Для изучения защитных свойств покрытий и их набухания в воде применяли емкостный метод. Исследования проводили при частоте 1000 Гц, предполагая, что при этой частоте полностью исключается поляризация электрода. На рис. 6.9 показано, как меняется емкость стального электрода, покрытого пленкой из канифольно-масляного лака, наполненного оксидом железа(II). Для однослойного покрытия при испытании в искусственной морской воде рост емкости отмечается через несколько суток, для двухслойного — через 30, а трехслойного — через 70 сут.

На рис. 6.10 представлено изменение емкости электрода с различными покрытиями. Как видно из рисунка, наиболее высокие защитные свойства имело опытное покрытие, содержащее свинцовый сурик. Рост емкости соответствует тому моменту,



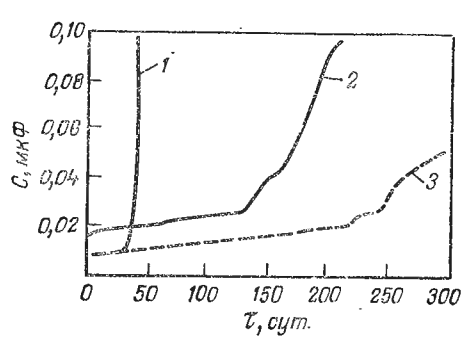


Рис. 6.9. Изменение во времени емкости электрода с лакокрасочным покрытием на основе канифольного масла (цифры у кривых — число слоев покрытия)

Рис. 6.10. Изменение во времени емкости электрода с различными покрытиями:

1 — на основе канифольного масла; *2* — на основе льняного масла; *3* — опытное покрытие, содержащее Pb_3O_4

когда покрытие начинает разрушаться, однако прямой зависимости между емкостью и скоростью коррозии не существует, поскольку продукты коррозии могут сами по себе оказывать влияние на емкость и сопротивление. При минимальном же влиянии осложняющих факторов емкость и электропроводность покрытий, по-видимому, характеризуют поверхность разрушенного покрытия.

Емкостный метод был применен и для определения количества поглощенной покрытием воды. Было установлено, что данные, полученные емкостным методом, имеют хорошую сходимость.

Для измерения емкости и одновременно сопротивления как тонких, так и многослойных покрытий можно применять импедансный метод, но при этом недостаточно измерять эти характеристики при одной частоте в зависимости от времени. Более объективную оценку защитных свойств можно дать, если установить зависимость составляющих импеданса от частоты переменного тока как в начальный период, так и после воздействия коррозионной среды.

Глава 7 ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Паропроницаемость покрытий

Для лакокрасочных покрытий, предназначенных для защиты металлов от коррозии в атмосферных условиях, важной характеристикой является паропроницаемость. По мнению ряда исследователей, проникновение влаги через полимерные материалы протекает по-разному: в одних существуют постоянные зазоры и поры, через которые в основном проникают молекулы воды, в других же зазоры возникают кратковременно в результате теплового движения макромолекул. Типичным представителем первого класса полимеров являются фенолоформальдегидные смолы, производные целлюлозы, полистирола, полиэтилена. Ко второму классу относятся полимеры типа каучуков, обладающие значительной упругостью. Влагопроницаемость, а также влагопоглощение (водонабухание) находятся в сильной зависимости от структуры органических полимеров. При этом различают полимеры с трехмерной структурой и линейные. Полимеры с трехмерной структурой, например фенольные смолы, отличаются сильно разветвленной молекулярной структурой, вследствие чего молекулам водяного пара и воды приходится преодолевать большой путь. Поэтому влагопроницаемость фенольных смол относительно мала.

В линейных полимерах, отличающихся волокнистой структурой, молекулы слабо разветвлены (например, в нитрате целлюлозы), поэтому путь проникновения молекул воды намного короче, и этот процесс проходит без затруднений. Паропроницаемость по-

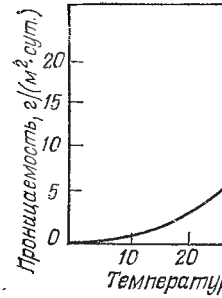


Рис. 7.1. Зависимость паропроницаемости полиэтиленового покрытия от температуры (δ= =25 мкм)

лимеров с линейными молекулами зависит также от симметричности боковых групп и числа гидрофильных замещенных групп. Симметричные полимеры отличаются малой влагопроницаемостью.

Несимметричные полимеры, даже не имеющие гидрофильных групп, отличаются высокой влагопроницаемостью: Примером может служить поливинилхлорид, а также полистирол.

Другими структурными факторами, влияющими на влагопроницаемость линейных полимеров, являются число и длина замещаемых групп в главной цепи. Боковые цепи, вероятно, препятствуют тесной группировке и кристаллизации молекул, что способствует проникновению влаги через полимер. Повышение влагопроницаемости при увеличении числа и размеров замещаемых групп иллюстрируется последовательным возрастанием влагопроницаемости при переходе от метилметакрилата к этилметакрилату и даже к пропилметакрилату. С увеличением температуры паропроницаемость полимерных пленок возрастает (рис. 7.1).

На сорбцию влаги, так же как и на паропроницаемость, оказывают влияние число гидрофильных групп и их полярность.

Для защиты металлов от коррозии применяют полимерные пленки, наполненные пигментами, ингибиторами, а также инертными наполнителями; поэтому, хотя рассмотренные выше закономерности сохраняются в общем виде, для таких систем должны быть внесены соответствующие поправки.

Свободная диффузия воды и ионов через покрытия

О паропроницаемости, водопроницаемости, водонабухании, и диффузии хлорид-ионов через покрытия, полученные на основе алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом, алкидной смолы с добавкой толуилендиизоцианата и эпоксидной смолы, можно судить по данным, представленным на рис. 7.2—7.5. Как видно из рис. 7.2, водяные пары и вода с максимальной скоростью диффундируют через пленки из алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом. Последнее объясняется наличием в пленке свободных гидроксильных групп, придающих пленке гидрофильные свойства.

При добавлении к эпоксидной смоле толуилендиизоцианата паропроницаемость и особенно водопроницаемость покрытий значительно снижаются. Это объясняется тем, что при реакции

толуилендиизоцианата с гидроксильными группами гидрофильность пленки уменьшается. Образование при этом полиуретанового полимера трехмерной структуры также способствует снижению проницаемости. Минимальной проницаемостью обладают покрытия на эпоксидно-меламиноформальдегидной основе; водопроницаемость их также ниже.

Такая же закономерность была установлена при изучении водонабухания (см. рис. 7.3); больше всех абсорбируют воду покрытия на основе полиэфирной смолы. С введением в покрытие толуилендиизоцианата абсорбция воды уменьшается, что также связано с уменьшением числа гидроксильных групп. Эпоксидные меламиноформальдегидные покрытия обладают наименьшим водонабуханием. С введением пигментов паропроницаемость, водопроницаемость, набухание и солепроницаемость меняются. Однако эти параметры сильно зависят как от пленкообразующего, так и от пигмента. При применении смешанного

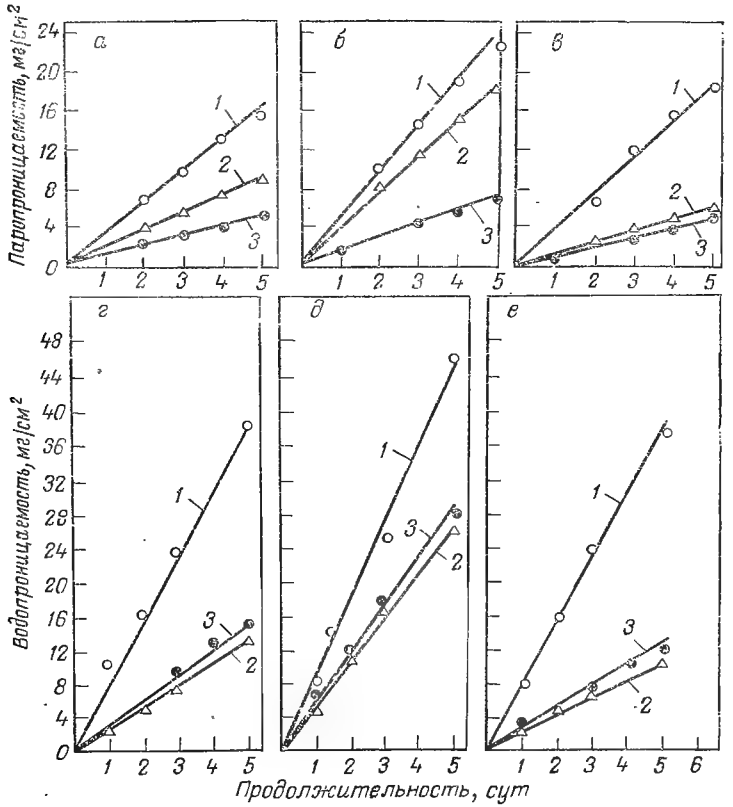


Рис. 7.2. Паропроницаемость (*а—в*) и водопроницаемость (*г—е*) лакокрасочных покрытий на основе смол с добавкой пигмента:

а, г — непигментированные; *б, д* — смешанный хромат бария-калия; *в, е* — хромат цинка; *1* — алкидная смола, модифицированная касторовым маслом; *2* — алкидная смола с добавкой толуилендиизоцианата; *3* — эпоксидная смола

хромата бария-калия паропроницаемость всех изученных пленок увеличивается, а при использовании хромата цинка паропроницаемость возрастает лишь у покрытия, полученного на основе алкидной смолы с добавкой толуилендиизоцианата. Для двух других пленок паропроницаемость слегка изменяется; такая же зависимость наблюдается и для водопроницаемости: смешанный хромат калия способствует проникновению воды через все пленки; хромат цинка практически не влияет на проникновение воды.

По водонабухаемости лаковые пленки располагаются в такой же последовательности, как и по паропроницаемости; сильнее всех набухают пленки на основе алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом, слабее всего — пленки на основе эпоксидной смолы, модифицированной меламиноформальдегидной смолой. С введением смешанного хромата бария-калия в качестве пигмента водонабухаемость алкидного покрытия сильно возрастает, для других двух покрытий она остается примерно такой же. Хромат цинка уменьшает адсорбцию воды всеми изученными покрытиями.

По проницаемости хлорид-ионов покрытия несколько отличаются: труднее всего хлорид-ионы проникают через лаковые, а также пигментированные покрытия, полученные на основе алкидной смолы с добавкой толуилендиизоцианата; легче всего — через покрытия, полученные на основе алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом. При введении хроматных пигментов проницаемость хлорид-ионов усиливается у алкидного покрытия в присутствии смешанного хромата бария-

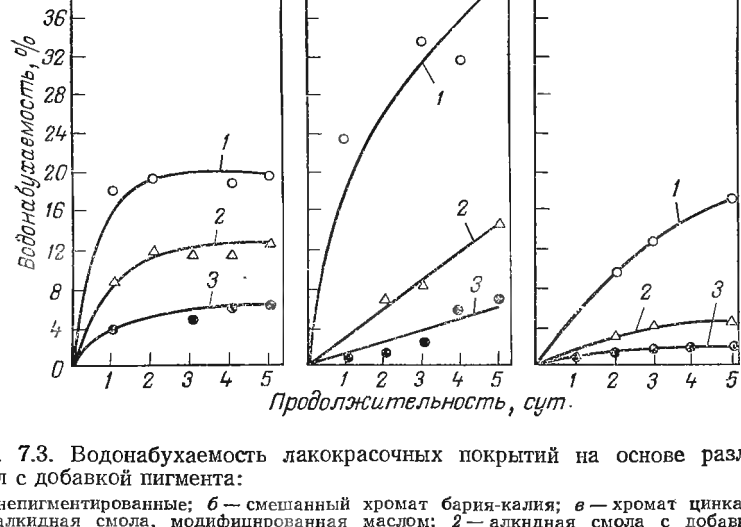


Рис. 7.3. Водонабухаемость лакокрасочных покрытий на основе различных смол с добавкой пигмента:

а — непигментированные; *б* — смешанный хромат бария-калия; *в* — хромат цинка; *1* — алкидная смола, модифицированная маслом; *2* — алкидная смола с добавкой толуилендиизоцианата; *3* — эпоксидная смола

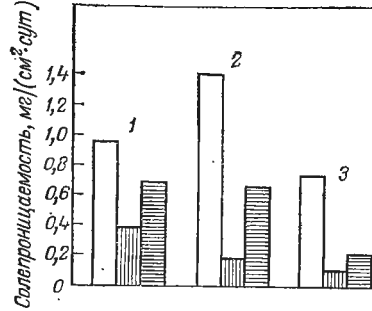


Рис. 7.4. Солепроницаемость лакокрасочных покрытий на основе различных смол с добавкой пигментов:
(□ — алкидная модифицированная маслом смола; |||| — алкидная смола с добавкой толуилендиизоцианата; |≡| — эпоксидная смола); *1* — непигментированные; *2* — смешанный хромат бария-калия; *3* — хромат цинка

калия и снижается у двух других покрытий. Хромат цинка уменьшает проникновение хлорид-ионов через все три изученные покрытия (см. рис. 7.4).

Такое сильное отличие во влиянии смешанного хромата бария-калия по сравнению с хроматом цинка объясняется, с одной стороны, большей его растворимостью, что способствует ослаблению пленки, а с другой — его сильным пассивирующим действием. Более высокая растворимость смешанного хромата является ценным свойством пигмента, поскольку способствует сильной пассивации.

При пигментировании диффузионные процессы и электроосмотический перенос следует ослабить: это достигается тем, что грунтовочный слой перекрывается одним или несколькими слоями водо- и паронепроницаемого покрытия.

Проникновение хлорид-ионов через полимерные пленки было изучено нами на свободных пленках, разделяющих 0,5 н. раствор хлорида натрия и дистиллированную воду. Количество проникающих ионов хлора определялось аналитически.

Исследованиями было установлено, что легче всего хлорид-ионы проникают через пленки из нитрата целлюлозы и алкидной смолы. Проникновение через пленки из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом с пластификатором и без пластификаторов происходит почти с равными скоростями. Введение пластификатора (совола) в пленки на основе полихлорвинила способствует уменьшению скорости проникновения хлорид-ионов.

Приведенные на рис. 7.5 экспериментальные данные показывают, что при проникновении хлорид-ионов через пленку глифталевой смолы в первый период наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости. Иными словами, для пленок, имеющих более отрицательный заряд, характерно более сильное взаимодействие диффундирующих ионов с ионами двойного слоя, а значит, и большее отклонение от закона свободной диффузии. Для пленок с очень малым зарядом характерна прямолинейная зависимость количества прошедших хлорид-ионов от времени, т. е. практически проникновение ионов через такие пленки можно рассматривать как чисто диффузионный процесс.

Данные, приведенные на рис. 7.5, *а*, относятся к однослойным пленкам толщиной 10—13 мкм; если увеличить толщину

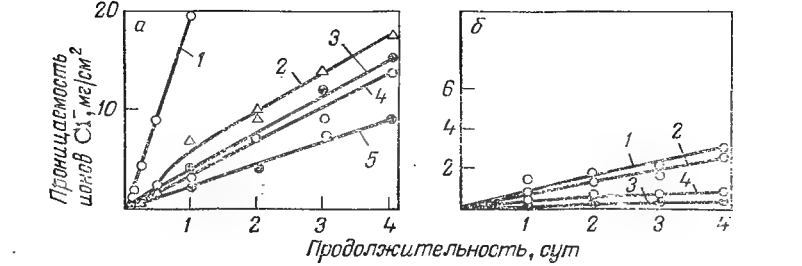


Рис. 7.5. Проницаемость хлорид-ионов через полимерные пленки:
а — однослойное покрытие; *б* — трехслойное покрытие;
1 — нитратцеллюлозная; *2* — алкидная; *3* — из хлорированного поливинилхлорида; *4* — из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом; *5* — из хлорированного поливинилхлорида с добавкой 30% пластификатора

пленки до нескольких слоев равной толщины, то скорость проникновения хлорид-ионов уменьшается (см. рис. 7.5, *б*).

Расчет коэффициентов диффузии по данным проницаемости хлорид-ионов показывает, что коэффициенты диффузии имеют значения порядка $1 \cdot 10^{-9}$—$1 \cdot 10^{-8}$ $см^2 \cdot с^{-1}$ и с увеличением продолжительности воздействия электролита на пленки возрастают. Максимальную величину коэффициента диффузии имеют пленки из нитрата целлюлозы (примерно в 10 раз большую, чем остальные пленки). У алкидных перхлорвиниловых пленок и пленок из сополимера хлорвинила с винилиденхлоридом эти коэффициенты различаются между собой в 1,5—2 раза. При нанесении пленок в три слоя наблюдается уменьшение коэффициента диффузии в 6—10 раз. Это указывает на изменение капиллярной структуры и условий набухания в многослойных покрытиях, что приводит к значительному уменьшению переноса ионов.

Другим важным фактором для развития коррозии на металле с покрытием является скорость отвода ионов железа, т. е. их способность проникать через пленку полимерного покрытия в раствор. При малой способности к проникновению они, оставаясь на внутренней стороне покрытия, могут способствовать торможению коррозии во времени.

Учитывая, что изученные пленки имели преимущественно катионную проводимость, можно было предположить, что ионы железа будут относительно легко проникать через них. Однако полученные данные не подтверждают это предположение. Опыты по проникновению железа через пленки, разделяющие 0,5 н. раствор NaCl и дистиллированную воду, проведенные колориметрическим методом, показали (рис. 7.6), что проникновение железа через пленку из нитратцеллюлозы происходит значительно быстрее, чем через пленку из перхлорвинила. После введения в последнюю пленку пластификатора проникновения

ионов железа не было обнаружено даже через 40 сут испытаний.

Кроме того, скорость проникновения ионов железа в десятки и даже в сотни раз меньше, чем у хлорид-ионов. Это, очевидно, связано как с большим размером самого иона железа, так и с его большим зарядом. Кроме того, возможно, что ион Fe^{3+}, внедряясь в адсорбционную часть двойного слоя, сообщает ей больший заряд, вследствие чего изменяется количество катионов в диффузионной части слоя, что приводит к уменьшению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению избирательной проводимости.

Таким образом, в соответствии с данными авторов и литературными данными [20], скорость диффузии воды и кислорода изменяется в пределах: для воды — 1,122—1,190, для кислорода — 0,004—0,050 г/(см^2·год).

Средняя скорость коррозии стали в атмосферных условиях составляет 0,070 г/(см^2·год). Из общего уравнения коррозионного процесса

$$4Fe + 3O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot H_2O.$$

можно рассчитать количества воды и кислорода, необходимые для того, чтобы коррозионный процесс протекал с указанной скоростью. Для воды эта величина составила 0,011, для кислорода — 0,030 г/(см^2·год).

Сравнивая это количество с тем, которое обычно диффундирует через полимерные покрытия, легко прийти к выводу, что последние не представляют серьезного препятствия для диффузии реагентов, необходимых для развития коррозионного процесса. Количество проникающих воды и кислорода через полимерные пленки таково, что его вполне было бы достаточно для развития коррозии с той же скоростью, что и на чистом металле. Однако этого не происходит вследствие того, что отвод продуктов анодной реакции затруднен, как было показано выше, из-за малой ионной проводимости полимерных покрытий. Защитные свойства покрытий повышаются также благодаря введению пассивирующих пигментов или ингибиторов, способствующих пассивации металла.

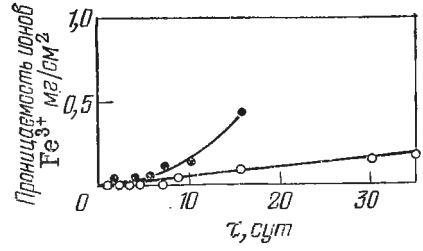


Рис. 7.6. Проницаемость ионов трехвалентного железа через полимерные пленки:
1 — нитратцеллюлозная; *2* — из хлорированного поливинилхлорида

Электрокинетические свойства и электроосмотический перенос воды через покрытия

Ионная проницаемость покрытий может значительно возрастать, если пленка находится в электрическом поле, а такое поле может возникать как вследствие разности потенциалов между окрашенными и неокрашенными участками металла, так и в связи с тем, что многие покрытия применяются в комбинации с электрохимической защитой. С этой точки зрения полимерные пленки характеризуются такими электрокинетическими свойствами, как диффузионные потенциалы, число переносов ионов, ионная проводимость.

Для определения этих величин были изготовлены пленки толщиной 15 мкм из нитрата целлюлозы, алкидной смолы, хлорированного поливинилхлорида и сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Эти пленки помещали в качестве разделительной мембраны между двумя растворами хлорида калия различной концентрации.

Исходя из теории фиксированных зарядов, для простейшего случая, когда пленка разделяет два раствора одного электролита разной концентрации, можно по значению э. д. с. концентрационной цепи вычислить числа переноса ионов, проходящих через данную пленку.

Исследованную концентрационную цепь можно представить следующим образом:

$$\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\underset{\text{нас.}}{\mathrm{KCl}}\,|\,\underset{a_1}{\mathrm{KCl}}\,|\,\text{Мембрана}\,|\,\underset{a_2}{\mathrm{KCl}}\,|\,\underset{\text{нас.}}{\mathrm{KCl}}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\mathrm{Hg}$$

Разность потенциалов измерялась с помощью двух неполяризуемых каломельных электродов и чувствительного электронного стрелочного компенсатора с входным сопротивлением $4 \cdot 10^6$ Ом и ценой деления 0,02 мВ. Схема такой ячейки приведена на рис. 7.7.

Для исследования были выбраны растворы хлорида калия, в которых активности катионов и анионов близки.

Электродвижущая сила исследуемой цепи, равная диффузионному потенциалу, измерялась с помощью двух каломельных электродов. Результаты измерений и расчетов чисел переноса по известным уравнениям приведены в табл. 7.1.

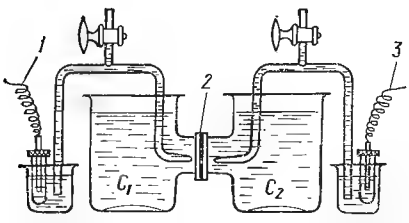


Рис. 7.7. Ячейка для измерения диффузионных потенциалов концентрационной цепи:
1, 3 — электроды; *2* — полимерная пленка

Таблица 7.1. **Диффузионные потенциалы E и числа переносов n_a хлорид-ионов через пленки на основе различных полимеров в растворах KCl разной концентрации**

Концентрация KCl, н.		Нитратцеллюлозы		Алкидная смола		Хлорированный поливинилхлорид		Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом	
C_1	C_2	E, мВ	n_a	E, мВ	n_a	E, мВ	n_a	E, мВ	
0,005	0,0025	17,8	0	17,0	0,020	3,0	0,415	5,0	0,360
0,01	0,005	17,0	0,02	8,0	0,275	3,0	0,415	5,0	0,360
0,05	0,025	10,0	0,220	—	—	3,0	0,415	5,0	0,360
0,1	0,05	9,0	0,250	—	—	1,0	0,472	1,0	0,472
0,5	0,1	2,0	0,472	8,0	0,409	1,0	0,511	—0,5	0,505

Как видно из табл. 7.1, значения э. д. с. концентрационной цепи действительно возрастают по мере разбавления электролитов. При этом предельно возможные величины э. д. с. достигаются для пленок на основе нитратцеллюлозы, алкидной смолы, что характерно для пленок с чисто катионной проводимостью ($n_a=0$). У остальных пленок избирательная проводимость по мере разбавления электролитов заметно возрастает. У пленок на основе хлорированного полихлорвинила наблюдается изменение знака заряда при переходе от концентрированных к разбавленным растворам, и они тоже становятся, как правило, проницаемы для катионов.

Исходя из литературных данных, можно предположить, что у алкидных пленок появление отрицательного заряда связано с диссоциацией карбоксильных групп и переходом ионов водорода в раствор. В пленках на основе нитрата целлюлозы отрицательный заряд может создаваться полярной группой NO_3.

В пленках хлорированного поливинилхлорида имеются относительно слабополярные группы $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$ ($\mu=1{,}8D$), дипольные моменты которых могут частично быть скомпенсированы при симметричном расположении, вследствие чего их заряд сравнительно невелик, и они практически не обладают избирательной проводимостью.

В разбавленных растворах они преобретают преимущественную катионную проводимость ($n_a=0{,}360$—$0{,}415$).

Наличие преимущественной катионной проводимости у полимерных покрытий делает их чувствительными к электроосмотическому переносу воды. Последний тем выше, чем больше избирательная проводимость ионов данного вида, т. е. чем больше числа переноса катиона или аниона отличаются от 0,5. Для исследования электроосмоса был использован прибор, приведенный на рис. 7.8.

Пленку исследуемого покрытия помещали между двумя сосудами с 0,01 н. раствором NaCl и перед измерениями выдерживали в электролите в течение 1—3 сут. Вспомогательные электроды *1* помещали в сосуды и соединяли с основным прибором мостиками *2*, заполненными агар-агаром; концы мостиков для затруднения диффузии опускались в специальные отростки в нижней части прибора. Если между электродами *1* создать разность потенциалов, то наблюдается перенос воды через пленку, который измеряется с помощью двух градуированных капилляров *3*.

Результаты исследований показывают, что через все пленки вода переносилась от анода к катоду. Наименьший перенос характерен для пленок на основе хлорированного поливинилхлорида и сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом, наибольший — для пленок из нитратцеллюлозы.

Полученные данные позволяют рассчитать значения электрокинетического потенциала ζ с помощью известного уравнения Гельмгольца — Черрепа — Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi}{D} \frac{V}{Q} 9 \cdot 10^4,$$

где η — вязкость разбавленного водного раствора; D — диэлектрическая проницаемость воды; χ — удельная электропроводность раствора; V — количество переносимой воды; Q — количество пропущенного электричества.

Электрокинетический потенциал определяется химической природой твердой фазы, составом и концентрацией раствора и характеризует электрохимическую активность лакокрасочных пленок. Рассчитанные значения потенциала ζ приведены в табл. 7.2.

Все изученные пленки имеют отрицательный электрокинетический потенциал, при этом он был максимальным у пленок на основе алкидной смолы и наименьший — у пленок на основе сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом.

Рассмотренные выше закономерности приводят к двум важным выводам.

1. Защитные свойства полимерных покрытий определяются их электрохимической активностью, зависящей в значительной степени от структуры и природы функциональных групп, ионной проводимости, способности покрытий к избирательной проводи-

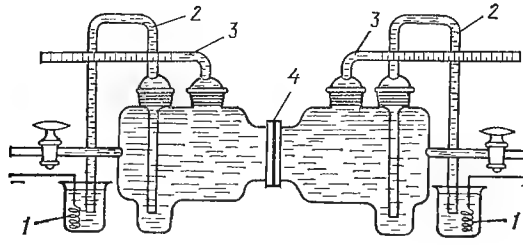


Рис. 7.8. Прибор для определения электроосмотического переноса воды через полимерные пленки:
1 — электроды; *2* — мостики; *3* — капилляры; *4* — полимерная плеика

Таблица 7.2. Электроосмотический перенос через лакокрасочные пленки в 0,01 н. растворе NaCl (толщина пленок 10—13 мкм)

Пленка	τ, ч	I, мА	V/Q, см³/Кул	ζ, мВ
Нитратцеллюлозная	0,5	1,0	0,049	—8,6
Алкидная	0,5	0,4	0,072	—12,6
Из хлорированного поливинилхлорида	0,5	0,5	0,037	—6,5
Из сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом	1,0	1,0	0,016	—2,7

мости ионов, электроосмотическому переносу жидкости и пассивирующей способностью пигментов.

2. Существующие в настоящее время полимерные покрытия полностью не предотвращают проникновение коррозионно-активных агентов к поверхности металла.

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что роль лакокрасочного покрытия сводится не только к изоляции металла от среды; систему металл — полимерное покрытие следует рассматривать как своеобразную электрохимическую систему, что необходимо учитывать при выборе пути повышения защитных свойств покрытий.

Глава 8 ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ГРУНТОВОК

Антикоррозионные грунтовки, соприкасаясь непосредственно с металлической поверхностью, должны обеспечивать прочную адгезию к металлу и высокие защитные свойства. Это достигается применением соответствующих пленкообразующих, введением специальных пигментов, тормозящих коррозионный процесс, использованием различных поверхностно-активных веществ и других добавок. Свойства грунтовочного покрытия определяются видом применяемого пигмента, а также объемным соотношением между пигментами и пленкообразующим.

Пигменты могут выполнять различные функции: в одном случае они пассивируют металл (анодный процесс); в другом — катодно защищают его; в третьем — способствуют образованию на поверхности металла труднорастворимых соединений; в четвертом — затрудняют диффузию через покрытие коррозионно-активных агентов, а в пятом — ослабляют термическую и фотодеструкцию полимерного покрытия. Один и тот же пигмент в ряде случаев выполняет различные функции.

В зависимости от применяемых пигментов существует несколько типов грунтовок: пассивирующие, протекторные, фосфатирующие, грунтовки-преобразователи ржавчины и, наконец, все еще широко применяются грунтовки изолирующие [20].

Пассивирующие грунтовки

Пассивирующие грунтовки чаще всего содержат хроматные пигменты — соли хромовой кислоты: хроматы стронция, бария, кальция, цинка, свинца. Хроматы являются самыми распространенными пассиваторами. Даже при незначительных концентрациях хроматов в электролите металлы переходят из активного в пассивное состояние. Это можно проиллюстрировать на примере пассивации стали (рис. 8.1). Даже в агрессивном электролите (0,1 н. Na_2SO_4) можно полностью подавить коррозионный процесс, если ввести в него хромат определенной концентрации, получившей название защитной. Потенциал стали при этом сильно смещается в сторону положительных значений (на 0,5—0,6 В), что может служить косвенным доказательством сильных пассивирующих свойств хроматов.

В качестве ингибиторов коррозии хроматы применяются давно, поскольку обладают высокой защитной способностью и могут защищать от коррозии практически все металлы. До последнего времени, пока не были открыты универсальные защитные свойства солей нитробензойных кислот, хроматы были единственными соединениями, используемыми для защиты от коррозии как черных, так и цветных металлов.

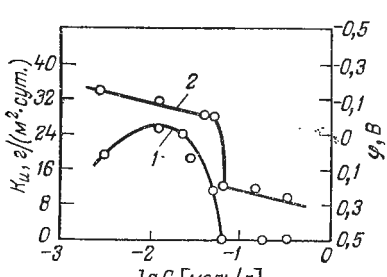


Рис. 8.1. Зависимость истинной скорости коррозии $K_и$ (*1*) и потенциала стали φ (*2*) от концентрации хромата натрия в 0,1 н. растворе Na_2SO_4

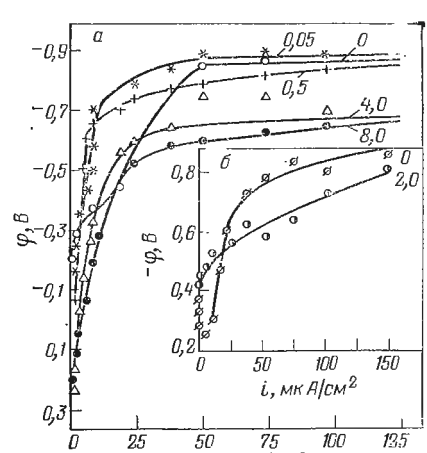


Рис. 8.2. Влияние концентрации бихромата калия на катодную поляризацию железа в буферной смеси 0,025 г/л NaCl+0,057 г/л Na_2SO_4+0,530 г/л Na_2CO_3+0,420 г/л $NaHCO_3$ (pH 9):

а — прямой ход; *б* — обратный ход (цифры у кривых — концентрация бихромата калия, г/л)

Хроматы как анодные ингибиторы способны при неполной защите увеличивать интенсивность коррозии, т. е. существует критическая концентрация, ниже которой интенсивность коррозии непрерывно возрастает. При увеличении концентрации хромата сверх критической интенсивность коррозии начинает снижаться, и при концентрации 0,062 моль/л достигается полная защита. Бихромат калия, а также другие неорганические хроматы изменяют общую коррозию и ее интенсивность по такому же закону, как и хромат калия. Однако защитная концентрация у бихромата как более кислого реагента для стали почти в 3 раза выше, чем у хромата. Для алюминия же более эффективен бихромат.

Хроматы относятся к классическим пассиваторам, сильно тормозящим анодную реакцию. Но в некоторой степени они тормозят и катодную реакцию, поэтому могут быть отнесены к смешанным ингибиторам. Хроматы и бихроматы, несмотря на то, что относятся к окислителям и должны бы увеличивать эффективность катодного процесса, не проявляют этих свойств в нейтральных электролитах. На рис. 8.2 представлены гальваностатические катодные поляризационные кривые, полученные в буферном растворе (pH около 9), при различных концентрациях бихромата калия.

Как видно из рисунка, обычная катодная кривая, характерная для реакции восстановления с тремя областями (ионизации кислорода, диффузии кислорода и разряда ионов водорода), наблюдается лишь в электролите, не содержащем ингибитора. Все остальные кривые с самого начала круто поднимаются вверх, что свидетельствует о затруднениях, возникающих при протекании катодного процесса.

Бихромат калия не только не восстанавливается при смещении потенциала от стационарного значения в сторону отрицательных значений на 0,3—0,4 В, но и способствует уменьшению в этой области потенциалов скорости восстановления кислорода. Восстановление ионов бихромата наступает лишь при потенциалах более отрицательных, чем — 0,6 — —0,8 В, а не при тех значениях, которые можно было ожидать, исходя из окислительно-восстановительного потенциала реакции

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Равновесный потенциал этой реакции $\varphi_{pH=0} = 1{,}33$ В, однако протекает она, как видно из рис. 8.2, с большим перенапряжением.

Ингибирующие свойства хроматов заключаются не столь в замедлении реакции восстановления кислорода, сколько в их способности уменьшать скорость анодной реакции. На рис. 8.3 представлены потенциостатические кривые, полученные на стали в сульфатном растворе с различными хроматами [59]. Как видно из рисунка, хроматы сильно уменьшают скорость анодной реакции ионизации металла. Пассивирующие свойства хроматов

сильно зависят и от катиона. Это указывает на то, что последний участвует в процессе пассивации.

При исследовании анодного поведения стали была обнаружена интересная особенность, свидетельствующая о возможности активации электрода малыми концентрациями бихромата калия и наглядно выявляющаяся при рассмотрении прямого (рис. 8.4, *а*) и обратного хода поляризационных кривых (рис. 8.4, *б*). В малых концентрациях бихромат калия при поляризации от больших плотностей к малым активирует поверхность железа. В итоге потенциал железа приобретает более отрицательные значения по сравнению со значениями до поляризации. Эта разность потенциалов зависит от концентрации бихромата калия и может достигнуть 0,4 В при концентрации 0,5 г/л.

Потенциал стали после анодной поляризации в растворе, содержащем 0,1 г/л бихромата калия, более отрицателен, чем в исходном электролите. Если сравнить скорости растворения стали при одном потенциале в определенной области (например, 0,25—0,5 В), легко заметить, что скорость растворения в результате предварительной адсорбции небольших количеств бихромата калия возрастает на два-три порядка. При больших

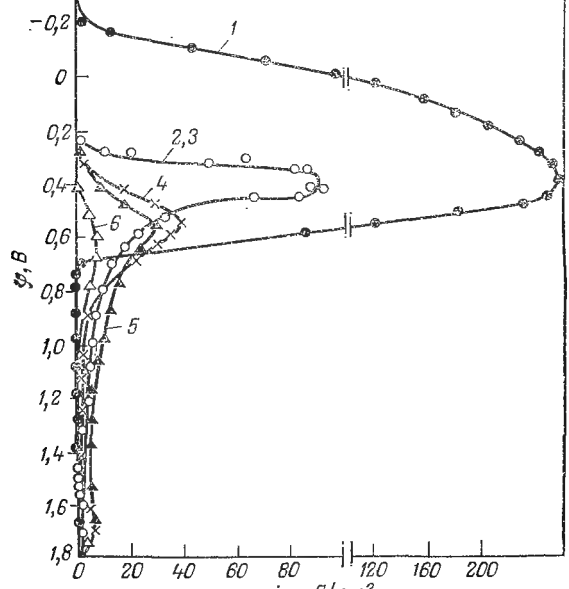


Рис. 8.3. Влияние добавок хроматов (0,01 моль/л) на анодное растворение стали в 1 н. растворе Na_2SO_4 (фон):

1 — фон; *2* — хромат гуанидина; *3* — хромат калия; *4* — хромат изопропиламина; *5* — хромат циклогексиламина; *6* — хромат дициклогексиламиа

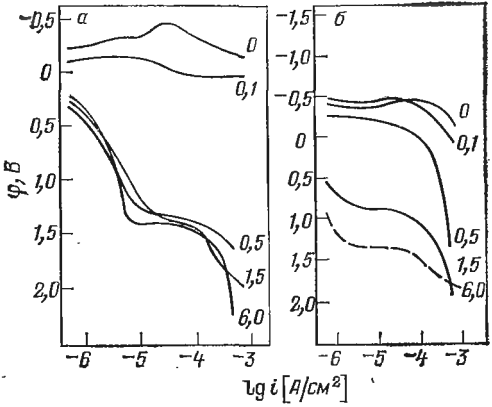


Рис. 8.4. Активация стали малыми добавками бихромата калия в буферной смеси (состав — см. рис. 8.2):
а — прямой ход; *б* — обратный ход

концентрациях бихромата калия (1,5 г/л и выше) потенциал электрода по мере снижения плотности тока остается в пассивной области.

Таким образом, механизм действия хроматов обусловлен торможением скоростей обеих электрохимических реакций, преимущественно анодной. Поэтому по электрохимической классификации хроматы относятся к ингибиторам смешанного типа.

В работе [60] высказана иная точка зрения на процесс ингибирования неорганическими окислителями. Авторы считают, что ингибирующее действие этих соединений связано не столько с их адсорбционным взаимодействием с металлом, сколько с влиянием продуктов электрохимического восстановления на кинетику электрохимических реакций. Иначе говоря, если скорость анодного растворения металла определяется активностью поверхностных ионов OH^-, образующихся при восстановлении окислителей, то скорость коррозии металла и его потенциал зависят от отношения числа электронов, реализующихся в катодном акте, к числу образующихся при этом ионов OH^-. Это отношение названо авторами «коэффициентом активации»; по его величине предлагается судить об эффективности ингибиторов.

Если коэффициент активации $\gg 1$, окислитель действует как деполяризатор и не оказывает прямого влияния на скорость анодной реакции процесса. Если же коэффициент < 1, восстановление окислителя в процессе коррозии сопровождается накоплением ионов OH^- в двойном электрическом слое в силу несбалансированности электронов в сопряженных реакциях. Этот случай наиболее важен для коррозионных процессов.

С этих позиций авторы работы [61] связывают действие хроматов как универсальных ингибиторов с перестройкой граничного слоя в результате накопления ионов OH^- на межфазной границе.

Хроматные пигменты сильно различаются между собой по растворимости шестивалентного хрома и соответственно по концентрации пассивирующего агента, который вымывается из пигмента при проникновении влаги через лакокрасочное покрытие. Основное применение в антикоррозионных грунтовках нашли хроматы средней растворимости, такие, как хроматы цинка и

стронция. Пигменты слаборастворимые (хроматы бария и свинца), так же как и сильнорастворимые (хроматы кальция, хромат бария-калия), применяются очень ограниченно.

В полимерной пленке, которая должна служить грунтовкой, очевидно, желательно создать возможно большую концентрацию пассивирующего агента, т. е. хромат-ионов. Это важно как с точки зрения обеспечения полной защиты (из рис. 8.1 видно, что при небольших концентрациях хромата не только не обеспечивается защита, но даже усиливается местная коррозия), так и продолжительности ее действия (чем больше пассивирующего агента, тем длительнее будет проявляться защита).

Однако было установлено, что чем выше растворимость пассивирующего агента, т. е. пигмента, тем сильнее ослабляются барьерные свойства покрытия, а также адгезия. С другой стороны, малая растворимость пассивирующего агента может обусловить появление местной коррозии.

Таким образом, задача заключается в том, чтобы, с одной стороны, определить оптимальную растворимость пигмента, а с другой — оптимальное соотношение между пигментной частью и пленкообразующим. В связи с этим нами изучалась растворимость различных хроматных пигментов в воде и их пассивирующие свойства по отношению к различным металлам. Пассивирующие свойства хроматных пигментов должны зависеть от концентрации шестивалентного хрома и концентрации водородных ионов, поскольку от этих факторов зависит величина окислительно-восстановительного потенциала системы [20].

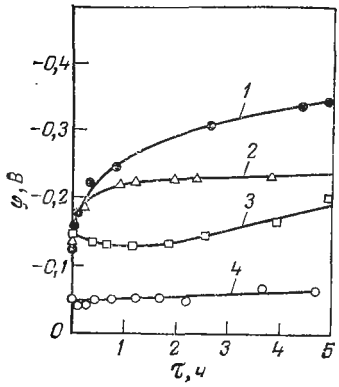
В табл. 8.1 приведено содержание ионов в различных хроматных пигментах.

Следовательно, защита в значительной степени определяется составом и свойствами водных вытяжек, получающихся при действии на пигменты воды, проникающей в полимерное покры-

Таблица 8.1. Характеристика хроматных пигментов

Пигмент	Содержание CrO_4^{2-}, г/л	pH	Потеря массы*, г/м²			
			за 10 сут	за 3 месяца	за 4 месяца	за 6 месяцев
Хромат магния	57,2	7,15	—	—	—	—
Хромат кальция	14,7	8,30	—	—	—	—
Хромат бария-калия	9,05	10,7	—	—	—	—
Хромат цинка	0,49	7,3	0,0014	0,0033	0,0037	0,004
Хромат стронция	0,66	7,4	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
Тетраоксихромат цинка	0,027	7,4	0,0148	0,1786	0,2298	0,3274
Хромат бария	Следы	7,7	0,0179	0,1524	0,2106	0,3015

* Прочерк означает, что потерн массы нет.



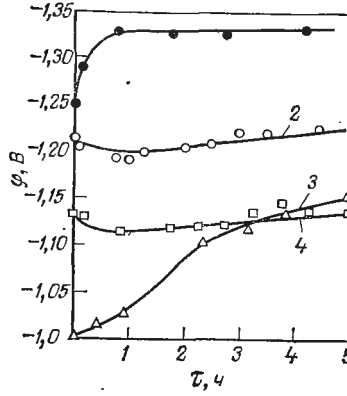


Рис. 8.5. Электродный потенциал стали в водных вытяжках хроматных пигментов:
1 — вода; *2* — хромат цинка; *3* — хромат стронция; *4* — смешаиный хромат бария-калия

Рис. 8.6. Электродный потенциал магниевого сплава в водных вытяжках хроматных пигментов:
1 — вода; *2* — хромат цинка; *3* — хромат стронция; *4* — смешанный хромат бария-калия

тие. В связи с этим пассивирующие свойства хроматных пигментов целесообразно изучать как в водных вытяжках, так и в лакокрасочных покрытиях на различных пленкообразующих.

Были изучены необратимые электродные потенциалы стали, дуралюмина и магниевого сплава в водных вытяжках среднерастворимых хроматных пигментов, таких, как хромат цинка и хромат стронция, и такого сильнорастворимого пигмента, как смешанный хромат бария-калия. Установлено, что потенциалы металлов сильно зависят от природы пигментов. Как видно из рис. 8.5, по пассивирующим свойствам хроматные пигменты по отношению к стали располагаются в следующий ряд: смешанный хромат бария-калия $>$ хромат стронция $>$ хромат цинка.

Изучение стационарных электродных потенциалов магниевого сплава в указанных водных вытяжках (рис. 8.6) показало, что характер их изменения аналогичен характеру изменения потенциалов стали. Наиболее положительное значение потенциал магниевого сплава, так же как и стали, приобретает в водной вытяжке из смешанного хромата бария-калия. Потенциал магниевого сплава в водной вытяжке из хромата цинка сильно сдвинут в область отрицательных значений (почти на 165 мВ). Что касается вытяжки, полученной из хромата стронция, то электродный потенциал магниевого сплава, хотя и смещен в область положительных значений, но во времени перемещается в сторону отрицательных значений. В этих же водных вытяжках были изучены электродные потенциалы дуралюмина. Кривые изменения потенциала дуралюмина приведены на рис. 8.7. В данном случае порядок расположения кривых полу-

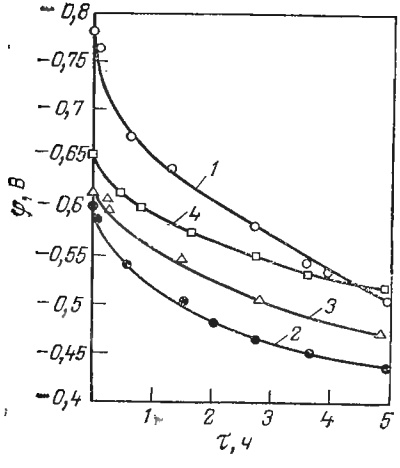


Рис. 8.7. Электродный потенциал дуралюмина в водных вытяжках хроматных пигментов:

1 — вода; *2* — хромат цинка; *3* — хромат стронция; *4* — смешанный хромат бария-калия

чился обратный тому, который наблюдался для стали и магниевого сплава. Наиболее положительное значение потенциал дуралюмина приобретает в водной вытяжке хромата цинка, а наиболее отрицательное — в водной вытяжке из смешанного хромата бария-калия.

Для выяснения причин различной пассивирующей способности отдельных пигментов растворимая часть пигментов исследовалась с целью определения концентрации ионов хрома, ее зависимости от отношения массы пигмента к массе воды, а также значения pH водных вытяжек. Содержание пассивирующего компонента Cr^{6+}, выраженное через концентрацию CrO_3 в водных вытяжках различных пигментов, приведено в табл. 8.2.

Как видно из табл. 8.2, растворимость хроматов цинка и стронция мало зависит от содержания пигмента и в среднем составляет 0,5 г/л в пересчете на CrO_3. Смешанный хромат бария-калия содержит значительно больше водорастворимых частиц, чем хроматы цинка и стронция. Это обеспечивает относительно высокую концентрацию хроматных ионов в вытяжках, которая возрастает с увеличением концентрации пигмента.

Таблица 8.2. Характеристика водных вытяжек хроматных пигментов и их смесей с оксидом цинка

Пигмент	Содержание, %		Содержание CrO_3 в водных вытяжках, г/л	pH водных вытяжек
	хроматных пигментов	оксида цинка в суспензии		
Смешанный хромат бария-калия	10	—	6,37	9,46
	40	—	8,6	9,9
	10	20	8,73	9,23
Хромат цинка	10	—	0,54	6,7
	40	—	0,53	7,12
	10	20	1,1	7,85
Хромат стронция	10	—	0,6	7,44
	40	—	0,64	7,45
	10	20	0,57	7,59

Сильные пассивирующие свойства смешанных хроматов, обнаруженные при изучении необратимых потенциалов, таким образом, связаны с большой растворимостью хроматов бария-калия и созданием вследствие этого высокого окислительно-восстановительного потенциала.

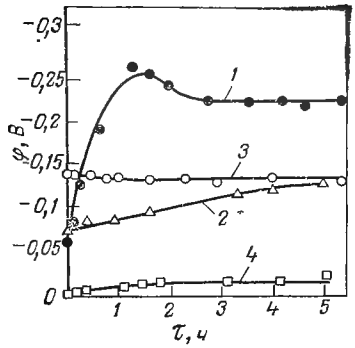
Другим важным показателем, определяющим пассивирующие свойства пигментов, является концентрация водородных ионов, которую они создают на поверхности металла. Если водные вытяжки хроматов цинка и стронция в основном нейтральны, то смешанный хромат бария-калия резко повышает щелочность водной вытяжки. Для пассивирования стали и магниевого сплава увеличение щелочности окружающей среды является желательным, но на дуралюмин, представляющий собой амфотерный сплав, наиболее благоприятное действие оказывает нейтральная среда. Очевидно, этим и можно объяснить, что самое отрицательное значение потенциал дуралюмина приобретает в водной вытяжке смешанного хромата бария-калия, имеющего pH 9,9.

Результаты исследований показывают, что для защиты дуралюмина более целесообразно применение хроматов цинка и стронция, в то время как для стали и магниевого сплава лучшие защитные свойства можно ожидать при использовании смешанного хромата бария-калия.

В связи с тем что пассивирующие свойства пигментов определяются в значительной степени концентрацией ионов Cr^{6+}, представляет интерес изыскание способа управления процессом вымывания пассивирующей части из пигментов за счет введения в их состав других компонентов. Таким компонентом является оксид цинка, широко применяемый на практике.

Экспериментальные данные показали, что пассивирующую способность хромата цинка и смешанного хромата бария-калия по отношению к стали и магниевому сплаву можно сильно повысить при добавлении оксида цинка (рис. 8.8). Изучение кинетики электродных реакций в водных вытяжках хроматов и их смесей с оксидом цинка также показало, что добавление оксида цинка к смешанному хромату бария-калия способствует увеличению анодной поляризации стали и, следовательно, уменьшает скорость анодного растворения (рис. 8.9). В вытяжке одного смешанного хромата сталь удается заполяризовать лишь до 600—700 мВ (после чего она переходит в активное состояние), а в вытяжке, полученной из смеси хромата с оксидом цинка, электрод можно заполяризовать анодно до потенциала 1400—1500 мВ. Благотворное влияние оксида цинка отмечено и в случае добавления его к хромату цинка.

Это объясняется следующим. Как видно из данных табл. 8.2, при добавлении оксида цинка к хроматным пигментам заметно усиливается вымывание хроматных ионов во всех пигментах, за исключением хромата стронция. Эта зависимость четко выявляется при использовании хромата цинка, в водной вытяжке



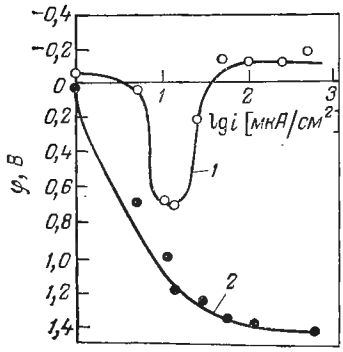


Рис. 8.8. Электродный потенциал стали в водных вытяжках хроматных пигментов:

1 — хромат цинка; *2* — хромат цинка+оксид цинка; *3* — смешаиный хромат бария-калия; *4* — смешанный хромат бария-калия+оксид цинка

Рис. 8.9. Анодная полярнзацня стали в водных вытяжках хроматных пигментов:

1 — смешанный хромат бария-калия; *2* — смешанный хромат бария-калия+оксид цинка

которого при введении оксида цинка содержание CrO_3 повысилось от 0,54 до 1,1 г/л. Кроме того, при добавлении оксида цинка возрастает pH водных вытяжек. Отсюда следует, что пассивирующие свойства хроматных пигментов можно резко повысить за счет введения в их состав оксида цинка, позволяющего достигнуть высокой концентрации хромат-ионов в водной вытяжке при незначительной концентрации хроматного пигмента (10% вместо 40% для смешанного хромата).

Добавление оксида цинка в хроматные пигменты целесообразно также в связи со стабилизацией коррозионной среды. В промышленной атмосфере, содержащей диоксид серы в больших концентрациях, конденсирующиеся на поверхности слои электролита обладают кислой реакцией. Проникая через лакокрасочные пленки, кислый электролит может способствовать восстановлению шестивалентного хрома и, следовательно, деполяризации катодного процесса. Введение в пассивирующую грунтовку основного пигмента будет препятствовать подкислению среды, что предотвратит возможность участия хромата в катодном процессе. В этих условиях будут проявляться лишь тормозящие действия хромата по отношению к анодному процессу, т. е. его пассивирующие свойства. Таково поведение стали, магниевого сплава и дуралюмина в водных вытяжках хроматных пигментов, образующихся при проникновении через лакокрасочный слой воды и других коррозионно-активных агентов.

Представляло интерес изучить поведение этих же пигментов в условиях, когда они находятся непосредственно в пленкообразующем, на которое действует тот или иной электролит.

Наиболее полное представление о коррозионных процессах, протекающих под лакокрасочной пленкой, могут дать электрохимические методы исследования в сочетании с физико-механическими. Электрохимическим исследованиям подверглись пленки на основе алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом (смолы 135), и эпоксидно-меламиновой смолы (Э41М). В качестве пигментов применяли смешанный хромат бария-калия и хромат цинка. Все покрытия наносили на металлические пластинки в один слой толщиной около 20 мкм, сушку производили при 150 °С в течение 1 ч. Составляли коррозионный элемент из двух электродов, один из которых с покрытием, а другой — без покрытия. Изучались основные характеристики коррозионных элементов — потенциалы электродов, э. д. с. и сила тока.

Вначале изучали поведение в коррозионной среде непигментированных покрытий с тем, чтобы в дальнейшем выявить роль пигментов, вводимых в эти же пленкообразующие. Результаты исследования показали (рис. 8.10 и 8.11), что электроды, покрытые смолами 135 и Э41М, имеют более положительный потенциал по сравнению с электродом без покрытия. Следовательно, в коррозионном элементе, который может возникнуть на поверхности металла с покрытием, при нарушении покрытия участки, несущие защитный слой, будут служить катодами. Разница в потенциалах составляет 60—120 мВ.

Приобретение металлом с покрытием более положительного потенциала может явиться косвенным доказательством того, что анодная реакция ионизации металла, определяющаяся в данном случае возможностью диффузии ионов через пленку, в большей степени затруднена, чем катодная реакция, заключающаяся в восстановлении кислорода. Реагенты, необходимые для протекания катодной реакции (O_2 и H_2O), легко проникают

Рис. 8.10. Электродные потенциалы φ и сила тока *i* коррозионного элемента окрашенная — неокрашенная сталь (состав покрытия — смола 135):
1, 2 — потенциал соответственно анода и катода; *3* — сила тока

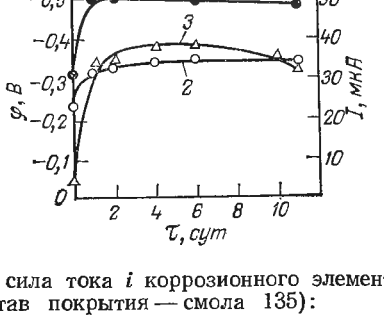
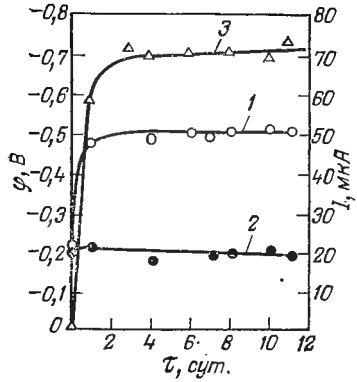


Рис. 8.11. Электродные потенциалы φ и сила тока *i* коррозионного элемента окрашенная — неокрашенная сталь (состав покрытия — смола Э-41М):
1, 2 — потенциал соответственно анода и катода; *3* — сила тока



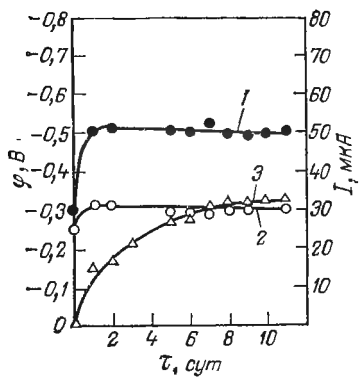


Рис. 8.12. Электродные потенциалы φ и сила тока *i* коррозионного элемента окрашенная — неокрашенная сталь (состав покрытия — смола 135+смешанный хромат бария-калия):

1, 2 — потенциал соответственно анода и катода; *3* — сила тока

Рис. 8.13. Электродные потенциалы и сила тока коррозионного элемента окрашенная — неокрашенная сталь (состав покрытия — смола Э-41М+смешанный хромат бария-калия):

1, 2 — потенциал соответственно анода и катода; *3* — сила тока

через пленки. В противном случае мы наблюдали бы сильную концентрационную поляризацию по кислороду, и металл с покрытием приобретал бы более отрицательный потенциал по сравнению с потенциалом металла без покрытия.

На рис. 8.12 приведены кривые, характеризующие поведение пленок на основе указанных выше пленкообразующих, пигментированных смешанным хроматом бария-калия. Прежде всего следует отметить, что при введении в покрытие смешанного хромата бария-калия значительно облагораживается стационарный потенциал стали. Особенно это заметно в покрытии на основе смолы 135. Разность потенциалов между металлом с покрытием и без покрытия достигает в этом случае 325 мВ, причем это значение устойчиво сохраняется во времени. Такой сдвиг потенциала в область положительных значений еще раз подтверждает высокую пассивирующую активность смешанного хромата бария-калия, обусловленную его значительной растворимостью. Однако такое сильное вымывание пигмента вызывает значительное ослабление защитных свойств пленки. Резкое возрастание силы тока и падение сопротивления свидетельствуют о почти беспрепятственном проникновении сквозь пленку кислорода и воды, т. е. реагентов, необходимых для протекания катодной реакции.

Пассивирующие свойства покрытия на основе эпоксидно-меламиновой смолы Э-41М (рис. 8.13), если судить по установившимся значениям потенциала, ниже, чем у покрытий на основе смолы 135. Поэтому разность потенциалов меньше и ток между

электродами с покрытием и без покрытия ниже. Полный анализ этой системы затруднен, так как неизвестна природа сопротивления. Если она носит омический характер, то между разностью потенциалов и током должна быть линейная зависимость. Поскольку такая зависимость не была обнаружена, можно сделать заключение, что сопротивление включает как омическую, так и поляризационную составляющие.

Поскольку в элементе электрод с покрытием является катодом, то весь поляризационный эффект следует отнести к катодному процессу (анодная поляризуемость стального электрода без покрытия в NaCl ничтожна).

Для сопоставления свойств покрытий с различными пленкообразующими в табл. 8.3 приведены сводные данные, характеризующие поведение покрытий, пигментированных смешанным хроматом бария-калия и хроматом цинка, в начале испытания и после 10 сут пребывания в электролите.

Как видно из данных таблицы, потенциал чистого металла (анода) со временем становится более отрицательным, приобретая постоянное значение, равное 500 мВ. Потенциал электрода с покрытием (катода) становится, как правило, тоже отрицательным. Однако это изменение не столь велико, как у металла без покрытия. Разность потенциалов между электродами с покрытием и без покрытия по мере воздействия коррозионной среды сильно возрастает во времени. На защитные свойства покрытий, как это видно из данных табл. 8.3, оказывают влияние как пигмент, так и связующее: максимальная пассивирующая активность смешанного хромата бария-калия и хромата

Таблица 8.3. Основные характеристики коррозионного элемента чистая сталь — сталь, покрытая лакокрасочной пленкой (толщина пленки 20 мкм)*

Компонент покрытия	Потенциал чистого металла (анода), мВ		Потенциал металла с покрытием (катода), мВ		Разность потенциалов, мВ		Сила тока, мкА	
	начальный	конечный	начальный	конечный	начальный	конечный	начальный	конечный
Смола 135+смешанный хромат бария-калия	—205	—505	—210	—180	—5	325	0	70
Смола Э41М+смешанный хромат бария-калия	—300	—490	—250	—295	50	195	0	31
Смола 135+хромат цинка	—355	—500	—210	—280	145	220	0	50
Смола Э41М+хромат цинка	—320	—475	—280	—350	40	125	0	30

* Продолжительность испытания — 10 сут.

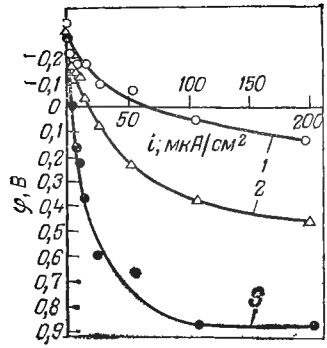


Рис. 8.14. Анодная поляризация стали с лакокрасочным покрытием:
1 — на основе смолы 135; *2* — на основе смолы 135 и хромата цинка; *3* — на основе смолы 135 и смешанного хромата бария-калия

цинка проявляется в покрытиях на основе алкидной смолы 135. В таком коррозионном элементе возникает значительная разность потенциалов между электродом с покрытием и электродом без покрытия. В то же время прочность пленки на этом связующем очень мала: сила тока достигает 70 мкА для пленки, пигментированной смешанным хроматом бария-калия, и 50 мкА для пленки с хроматом цинка.

Таким образом, полученный экспериментальный материал показывает наличие значительной разности потенциалов между покрытым и непокрытым металлом и на возможность возникновения и функционирования на поверхности металла при повреждении покрытия эффективных коррозионных элементов. Наименее эффективно действует в качестве катода покрытие на эпоксидно-меламиновой основе: начальное и конечное сопротивление пленки выше, а сила тока ниже, чем для пленок на основе алкидной смолы. Поэтому имеются основания полагать, что при повреждении такого покрытия коррозионные эффекты будут ниже. В этом очевидно, заключается парадокс: чем выше пассивирующие свойства пигмента, тем более опасные последствия можно ожидать при повреждении покрытия. В этом отношении пассивирующие пигменты ведут себя точно так же, как пассивирующие ингибиторы при малых концентрациях в электролите.

Следует отметить, что хромат цинка по пассивирующим свойствам во всех исследуемых связующих уступает смешанному хромату бария-калия, что вполне согласуется с данными, полученными при исследовании водных вытяжек указанных пигментов.

Аналогичные свойства смешанный хромат обнаруживает при исследовании кинетики электрохимических реакций на стали, покрытой пигментированными пленками. Введение хроматных пигментов в пленкообразующие способствует увеличению анодной поляризации стали, причем в присутствии смешанного хромата бария-калия наблюдается большее торможение анодного процесса, чем в присутствии хромата цинка. Особенно резко проявляется это в покрытии на основе смолы 135 (рис. 8.14). Хотя нельзя быть уверенным в том, что при снятии анодной поляризационной кривой в измеряемую величину потенциала не включается какая-то доля омического падения потенциала, однако, поскольку известно, что омическое сопротивление пигментированных пленок намного ниже сопротивления непигмен-

тированных пленок, можно с уверенностью утверждать, что наблюдаемая в присутствии смешанного хромата поляризация обусловлена пассивирующими свойствами пигмента.

Для дуралюмина наблюдается обратная картина: хромат цинка вызывает более сильное торможение анодного процесса, чем смешанный хромат-бария (рис. 8.15). Это также согласуется с данными, полученными при исследовании водных вытяжек. Защитная способность лакокрасочных покрытий зависит, как уже упоминалось, не только от пассивирующей способности входящих в состав покрытия пигментов, но и от физико-химических свойств пленок. На скорость протекания электрохимических реакций, а следовательно, и коррозионного процесса большое влияние должны оказать водо- и паропроницаемость покрытий, а также способность их к проникновению ионов солей.

Экспериментальные данные показывают, что максимальная диффузия воды происходит через пленки на основе модифицированной касторовым маслом алкидной смолы, содержащей свободные гидроксильные группы. При значительном вымывании смешанного хромата бария-калия проникновение воды через пленку усиливается. Этим, очевидно, можно объяснить сильное проявление пассивирующих свойств хроматных пигментов, особенно в покрытиях на основе этой смолы.

Эпоксидно-меламиновое покрытие (Э41М) отличается значительно меньшей водопроницаемостью. Приведенные данные о паропроницаемости этих покрытий также показывают, что минимальной паропроницаемостью обладают покрытия на основе эпоксидно-меламиновой смолы (см. рис. 7.2).

Аналогичное явление можно обнаружить и при изучении водонабухаемости покрытий. Больше абсорбируют воду покрытия на основе алкидной смолы 135, особенно покрытия, пигментированные смешанным хроматом бария-калия. Минимальную набухаемость имеют эпоксидно-меламиновые покрытия. То же самое можно сказать и о диффузии ионов хлорида натрия. Выше было показано, что пассивирующие свойства хроматных пиг-

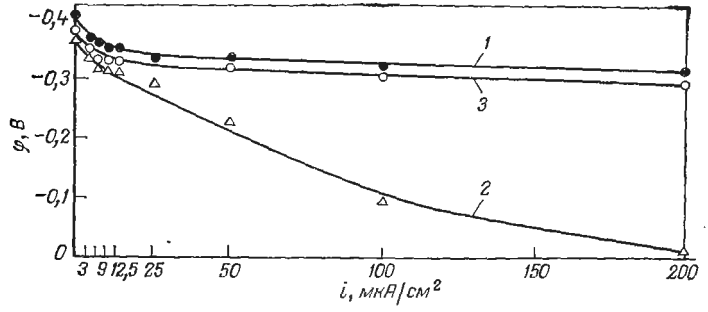


Рис. 8.15. Анодная поляризацня дуралюмина с лакокрасочным покрытием: *1* — на основе смолы 135; *2* — на основе смолы 135 и хромата цинка; *3* — на основе смолы 135 и смешанного хромата бария-калия

Таблица 8.4. Основные характеристики коррозионного элемента чистая сталь — сталь с покрытием на основе пигментированной смолы Э41М

Состав пигментной части покрытия на основе смолы Э41М	Толщина пленки, мкм	Потенциал анода*, мВ	Потенциал катода*, мВ	Разность потенциалов*, мВ	Сила тока*, мкА
Смешанный хромат бария-калия (100%)	20	—300(—490)	—250(—295)	50(195)	0(31)
Смешанный хромат бария-калия (33,3%)+ +оксид цинка (66,7%)	20	—335(—500)	—315(—330)	20(170)	0(22)
Смешанный кромат бария-калия (33,3%)+ +оксид цинка (33,3%)+тальк (33,4%)	20	—330(—495)	—260(—365)	70(130)	0(15)
Смешанный хромат бария-калия (33,3)+ оксид цинка (33,3%)+тальк (33,4%) с перекрытием эмалью ЭП-74Т	60	—390(—470)	—379(—330)	11(140)	0(3,5)
Хромат цинка (33,3%)+оксид цинка (33,3%)+ + тальк (33,4%) с перекрытием эмалью ЭП-74Т	60	—390(—460)	—349(—340)	41(120)	0(2,5)

* Цифры без скобок — начальное значение, в скобках — конечное.

ментов могут быть повышены при добавлении оксида цинка. Большая вымываемость смешанного хромата бария-калия обусловливает значительное ослабление барьерных свойств пленки, поэтому представляло интерес изучение свойств покрытий, в которых часть хромата заменена оксидом цинка или смесью оксида цинка с нейтральным наполнителем — тальком. В табл. 8.4 приведены электрохимические характеристики, снимаемые с элемента, на катод которого нанесено покрытие на основе смолы Э41М, пигментированной как чистым хроматом, так и смесью его с оксидом цинка и тальком.

Как видно из приведенных в таблице данных, несмотря на то что содержание в пленкообразующем смешанного хромата, обеспечивающего поступление хромат-ионов, было снижено втрое, сила тока элемента снизилась с 31 до 22 мКа, т. е. почти

в 1,5 раза, а сопротивление возросло с 6,3 до 7,7 кОм. Замена части оксида цинка тальком приводит к еще большему увеличению сопротивления (до 8,7 кОм) и дальнейшему падению тока (до 15 мкА).

Как известно, грунтовочные покрытия не имеют непосредственного контакта с коррозионной средой. Обычно они защищены покрывной эмалью, не содержащей растворимых пигментов. Поэтому представляло интерес изучить при помощи электрохимического метода поведение коррозионных элементов с реальными лакокрасочными системами. С этой целью двухслойные покрытия на основе эпоксидно-меламиновой смолы Э41М, пигментированные смесью хромата, оксида цинка и талька, были перекрыты двумя слоями эпоксидно-меламиновой эмали ЭП-74Т, пигментная часть которой состояла из диоксида титана рутильной модификации. Электрохимические характеристики подобных элементов, приведенные в табл. 8.4, показывают, что ток элемента резко снижается, а сопротивление возрастает в еще большей степени. Хотя сопротивление, очевидно, в основном за счет омической составляющей со временем снизилось на порядок, сила тока за счет слабой эффективности катода сохранилась на низком уровне. Водо-, паро- и солепроницаемость при этом значительно уменьшились. При покрытии этих пленок эпоксидно-меламиновой эмалью ЭП-74Т солепроницаемость снижается практически до нуля, а водо- и паропроницаемость достигают минимальных значений.

Исследования поведения эпоксидных покрытий во влажной камере, а также испытания их в условиях тропического климата подтвердили высокие защитные свойства этих покрытий. Эпоксидно-меламиновые грунтовки марки ЭП-09Т освоены промышленностью и рекомендованы для окраски изделий, эксплуатируемых в условиях тропического климата. Было установлено, что защитные свойства грунтовочных покрытий можно повысить, сочетая трудно- и легкорастворимые хроматы. Например, смесь тетраоксихромата цинка с небольшой добавкой (до 1%) хромата кальция резко повышает пассивирующие свойства грунтовок.

Существенным недостатком хроматных пигментов является их токсичность. Поэтому представляют интерес работы, направленные на изыскание возможности уменьшения содержания хроматных пигментов в грунтовке при условии, что защитные свойства должны остаться высокими.

Перспективными в этом отношении являются фосфатные пигменты: фосфат хрома и фосфат цинка. Они практически нетоксичны, но значительно уступают хроматам по защитному действию. Известно, что сам по себе фосфат хрома не обеспечивает пассивирования металлической поверхности. Продукты его гидролиза, взаимодействуя с неорганическими ионами или карбоксильными группами пленкообразующих, могут образовывать защитные слои.

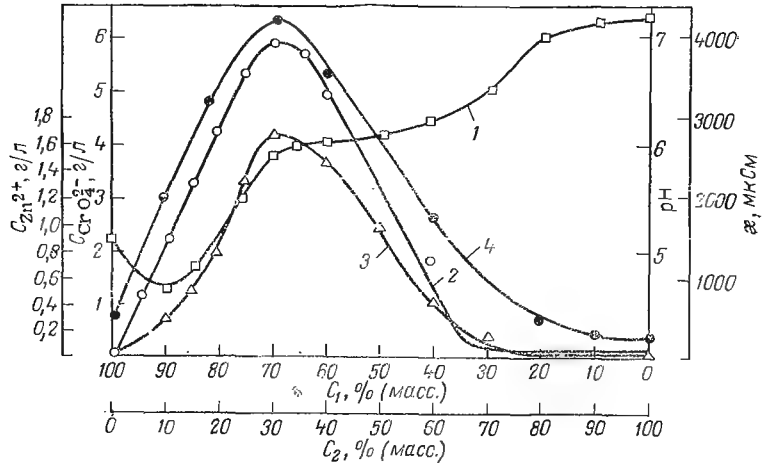


Рис. 8.16. Зависимость характеристик водных вытяжек пигментов от их концентрации (C_1 — концентрация фосфата хрома, C_2 — концентрация тетраоксихромата цинка):

1 — pH; *2* — содержание хромата в пересчете на CrO_4^{2-}; *3* — содержание иона Zn^{2+}; *4* — электропроводность æ

Как выше было указано, нами был обнаружен эффект изменения растворимости одного пигмента под действием другого (растворимость хромата цинка повышалась вдвое под действием оксида цинка). На основании этого было высказано предположение о возможности повышения пассивирующих свойств тетраоксихромата посредством добавления к нему фосфата хрома. В связи с этим были изучены водные вытяжки из смесей пигментов. Результаты исследования приведены на рис. 8.16 и в табл. 8.5.

Из данных таблицы видно, что концентрация хромат-ионов изменяется по сложному закону: вначале (по мере замены части фосфата хрома на тетраоксихромат цинка) их концентрация растет и, пройдя через максимум (при соотношении компонентов 70 : 30), начинает снижаться, несмотря на высокую концентрацию тетраоксихромата цинка, из которого и вымываются хромат-ионы. Из чистого тетраоксихромата цинка в водную вытяжку переходит незначительное количество хромат-ионов. В соответствии с изменением ионного состава электролита изменяется и электропроводность раствора. Замена части фосфата хрома на тетраоксихромат цинка приводит вначале к снижению pH; в дальнейшем по мере увеличения содержания тетраоксихромата цинка в смеси концентрация водородных ионов непрерывно снижается.

Таким образом, описанный выше эффект, заключающийся в повышении растворимости хромат-ионов из труднорастворимого пигмента при добавлении к нему некоторого количества дру-

гого пигмента, обнаружен и в этой системе. Это открывает широкие возможности для регулирования пассивирующих свойств пигментов.

Для того чтобы выбрать оптимальные соотношения пигментов, были исследованы пассивирующие свойства водных вытяжек при различных соотношениях пигментов. На рис. 8.17 приведены потенциалы стали в водных вытяжках с разными соотношениями фосфата хрома и тетраоксихромата цинка в суспензиях. Из рисунка видно, что в вытяжке из чистого фосфата хрома потенциал стали отрицателен (—400 мВ) и образец подвергается сильной коррозии (см. табл. 8.5). В вытяжке из чистого тетраоксихромата цинка потенциал стали также отрицателен (около —300 мВ). При использовании водных вытяжек из смесей с содержанием фосфата хрома более 40% потенциал стали устанавливается на уровне 400—500 мВ, что свойственно пассивному состоянию стали.

Закономерности в изменении потенциала и скорости коррозии находятся в хорошем соответствии с теми значениями концентрации хромат-ионов, которые содержатся в водных вытяжках. Все это указывает на то, что основным пассивирующим агентом в пигментных смесях является хромат-ион. При исследовании кинетики анодной реакции также подтвердилось, что пассивирующие свойства водных вытяжек сильно зависят от соотношения пигментов; в водной вытяжке, полученной из одного фосфата хрома, стальной электрод слабо пассивируется. В вод-

Таблица 8.5. **Характеристики* пигментных смесей, из которых получены водные вытяжки**

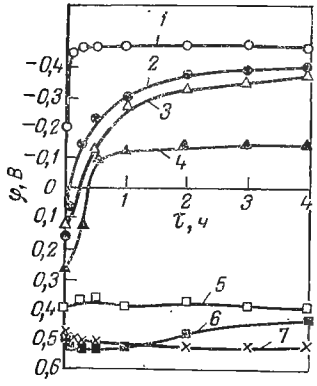
Соотношение пигментов, масс. ч.			Концентрация CrO_4^{2-}, г/л	pH	Скорость коррозии*, г/(м²·ч)
тетраоксихромат цинка	фосфат хрома	хромат кальция			
100	—	—	0,046	7,15	0,0388
100	—	1	0,715	7,15	—
70	30	—	0,95	6,5	—
70	30	1	0,91	6,35	—
60	40	—	1,97	6,25	—
60	40	1	1,97	6,0	—
30	70	—	5,94	5,84	—
30	70	1	4,95	5,8	—
10	90	—	2,19	4,64	—
10	90	1	2,97	4,55	—
—	100	—	—	5,44	0,0162
—	100	1	0,976	4,25	—
—	—	1	0,790	7,5	—

* Прочерк означает отсутствие коррозии.

ной вытяжке из чистого тетраоксихромата цинка пассивируемость стали примерно такая же, как в 0,1 н. KNO_3, который служит фоном в проводимых исследованиях. В вытяжке, полученной из смеси тетраоксихромата цинка и фосфата хрома (30 и 70%), сталь сильно пассивируется даже при незначительной плотности тока.

При исследовании емкости электрода, которое позволяет оценить пассивирующие свойства электролитов, было отмечено возникновение на поверхности металла под воздействием водных вытяжек, полученных из смесей с оптимальным соотношением пигментов, более совершенных защитных пленок (рис. 8.18). При малых частотах (500 Гц), характеризующих емкость электрохимического процесса, водные вытяжки, полученные из фосфата хрома, не изменяют сколько-нибудь заметно скорость электрохимических реакций, и поэтому емкость электрода составляет около 40 мкФ/см², что характерно для активного растворяющегося электрода. Однако при больших частотах (20 кГц); когда измеряется в основном емкость конденсатора, фосфаты способствуют уменьшению емкости (начальное значение 1,9 мкФ/см²), которая продолжает снижаться во времени.

Все это указывает на то, что, хотя водные вытяжки фосфата хрома образуют на поверхности стали пленки, обладающие изолирующими свойствами, сами по себе они не способны защитить сталь от коррозии, но в присутствии ионов CrO_4^{2-} облегчается оксидная пассивация, что способствует образованию защитных слоев, полностью защищающих металл от коррозии.



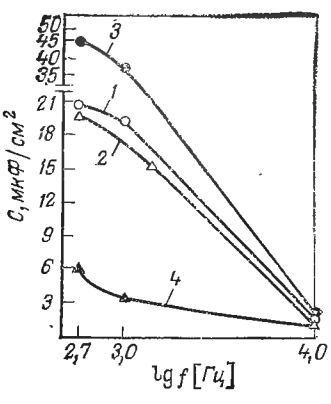


Рис. 8.17. Потенциал стали в водных вытяжках пигментов:
1 — фосфат хрома; *2* — тетраоксихромат цинка; *3—7* — смесь фосфата хрома и тетраоксихромата цинка в соотношении 20 : 80; 30 : 70; 60 : 40; 90 : 10 и 70 : 30

Рис. 8.18. Частотная зависимость емкости стального электрода в водных вытяжках пигментов:
1 — 0,1 н. раствор KNO_3 (фон); *2* — тетраоксихромат цинка; *3* — фосфат хрома; *4* — смесь фосфата хрома и тетраоксихромата цинка (70 : 30)

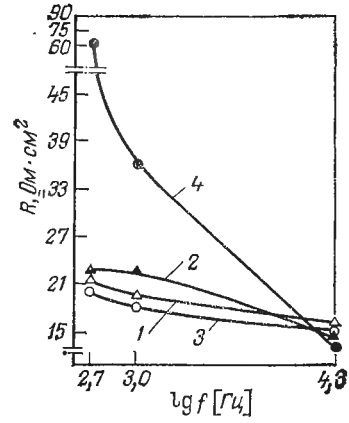


Рис. 8.19. Частотная зависимость сопротивления стального электрода в водных вытяжках пигментов:

1 — 0,1 н. раствор KNO_3 (фон); *2* — тетраоксихромат цинка; *3* — фосфат хрома; *4* — смесь фосфата хрома и тетраоксихромата цинка (70 : 30)

Эти слои отличаются уже как изоляционными, так и пассивирующими свойствами, о чем свидетельствуют результаты исследования частотной зависимости емкости и сопротивления.

Как уже указывалось выше, пленки, отличающиеся высокими изоляционными, а следовательно, и защитными свойствами, должны обнаруживать высокую дисперсию сопротивления с частотой и слабую дисперсию емкости с частотой. Для пленок, не отличающихся защитными свойствами, отмечена обратная зависимость.

Экспериментальные результаты показывают, что защитные слои, возникающие на стали под действием водных вытяжек из чистых пигментов и их смесей, значительно различаются между собой (рис. 8.19). Водные вытяжки из смесей фосфатов и хроматов способствуют возникновению на поверхности стали более совершенных защитных пленок.

Проведенные исследования дают основание полагать, что при смешении фосфата хрома с тетраоксихроматом цинка происходит взаимодействие этих пигментов, приводящее к образованию фосфата цинка и новых хроматных соединений, лучше растворяющихся в воде, чем исходные соединения. При проведении испытаний в дистиллированной воде, камере Г-4 и 3%-ном растворе хлорида натрия было установлено, что покрытия, пигментированные смесью фосфата хрома и тетраоксихромата цинка, имеют лучшие защитные свойства, чем покрытия, пигментированные каждым из этих пигментов в отдельности. Оптимальным соотношением тетраоксихромата и фосфата хрома является 30 : 70, что ранее было установлено при исследовании водных вытяжек. Это позволило втрое уменьшить в грунтовках содержание токсичного хроматного пигмента, заменив его нетоксичным фосфатом хрома. При этом защитные свойства таких грунтовок даже возросли.

На основе полученных результатов были составлены рецептуры новых антикоррозионных грунтовок с высокими пассивирующими свойствами и уменьшенным содержанием хроматных пигментов (ГФ-0119, ПФ-0142, МС-0141).

Отечественной промышленностью выпускается большое число пассивирующих грунтовок: алкидные (помимо названных выше) ГФ-017, ГФ-031; фенольно-масляные ФЛ-03К, ФЛ-03Ж, ФЛ-086; эпоксидные ЭП-09Т, ЭП-076, ЭП-00-10, ЭФ-083, поли-

уретановая грунтовка УРФ-0110; акриловая грунтовка марки АК-070.

Пассивирующие грунтовки рекомендуется применять для окраски ответственных изделий машиностроения и металлоконструкций.

Протекторные грунтовки

Наряду с традиционными противокоррозионными грунтовками на основе пассивирующих пигментов применение находят также покрытия, содержащие в качестве пигментов металлические порошки: цинк, сплавы цинка с магнием, свинец, алюминий и др. [20].

Эти грунтовки получили название протекторных и проявляют свои защитные свойства благодаря катодной поляризации защищаемого металла.

При катодной защите вследствие растворения пигмента потенциал основного металла сдвигается до такого отрицательного значения, при котором анодная реакция ионизации металла полностью подавляется. Для этого необходимо, чтобы к железу непрерывно подводились электроны, освобождающиеся при растворении металлических наполнителей. Это может быть обеспечено при применении таких металлических пигментов, которые обладают более отрицательным потенциалом, чем сталь. При этом частички пигмента должны находиться непрерывно в металлическом контакте с защищаемым металлом. Это достигается высокой степенью наполнения пленки металлическим пигментом [около 90% (масс.)], при котором связующее не образует сплошных оболочек вокруг отдельных частиц металлического порошка.

Наиболее широкое распространение в качестве протекторных грунтовок получили цинксодержащие краски. На механизм действия цинксодержащих красок существует две точки зрения.

Одни исследователи считают, что защитное действие протекторных грунтовок связано с катодной защитой и дополнительным влиянием продуктов анодного растворения. Другие установили, что в начальный период осуществлялась электрохимическая защита, а со временем начали проявляться защитные свойства благодаря уплотнению пленки нерастворимыми продуктами коррозии цинка во внешних слоях. Было также показано, что в тонких покрытиях (до 10—20 мкм) цинк играет в основном роль протектора, но срок службы такого покрытия ограничивается продолжительностью растворения цинка. В более толстых покрытиях цинковый наполнитель вначале защищает металл за счет протекторного действия, а затем (в течение более длительного времени) — вследствие уплотнения поверхностного слоя покрытия труднорастворимыми продуктами коррозии цинка. Однако это не исключает выявления местного протекторного действия в случае нарушения покрытия и доступа электроли-

та к более глубоко расположенным в покрытии частицам цинка.

При контакте с электролитом цинковая краска цементируется продуктами коррозии цинка и становится непроницаемой, а протекторное действие цинка проявляется только при повреждении покрытия.

Для достижения эффективного действия цинкнаполненных красок предъявляются высокие требования как к чистоте цинкового порошка, так и к размерам его частиц.

Цинкнаполненные краски изготавливаются на органических и неорганических связующих. В качестве органических связующих применяют неомыляемые полимеры: цикло- и хлоркаучуки, виниловые сополимеры, эпоксидные смолы, полиэтилен высокого давления, полистирол.

В качестве неорганических связующих для протекторных грунтовок используют частично гидролизованный тетраэтоксисилан и водные растворы силикатов лития, натрия и калия (высокомодульное жидкое стекло).

Отечественной промышленностью выпускаются протекторная грунтовка ЭП-057, представляющая собой суспензию цинкового порошка в растворе эпоксидной смолы Э-41, стабилизированную бентонитом и отверждаемую полиамидным отвердителем № 3. Грунтовка ЭП-057 предназначается для защиты от коррозии стальных поверхностей, эксплуатируемых в атмосферных условиях при повышенной влажности. Хорошие результаты были получены также при испытании этой грунтовки в среде с повышенным содержанием сероводорода. К цинксодержащим материалам относится протекторная грунтовка ПС-084 на основе полистирола из кубового остатка. Установлено, что цинкнаполненная краска и стальная подложка образуют бинарную систему сталь — цинкнаполненная краска. Система, сохраняющая защитный потенциал (не ниже —600 мВ), хорошо защищает сталь от коррозии в морской воде.

Выпускаются цинкнаполненные грунтовки: силикацинк-01 на основе жидкого стекла и силикацинк-02 на основе этилсиликатного связующего. Эти краски получили широкое распространение: они недороги, нетоксичны, обладают высокой стойкостью к органическим растворителям и морской воде. Их используют для защиты нефтепроводов, акведуков, мостовых конструкций, но главное применение силикатно-цинковые краски находят в нефтяной промышленности для защиты резервуаров с нефтью. В ряде работ [62, 63] показано, что использование цинксиликатных красок силикацинк в сочетании с традиционными покрытиями на основе эпоксидных и перхлорвиниловых смол позволяет значительно увеличить стойкость этих покрытий при воздействии минерализованной воды.

Промышленностью освоено производство краски КО-42, представляющей собой суспензию цинкового порошка в этилсиликатном связующем. Она предназначена для защиты внутрен-

них поверхностей цистерн для питьевой воды. Краска является двухупаковочной и поставляется в виде пигмента и основы, смешиваемых перед применением в соотношении 2:1 (масс. ч.). Жизнеспособность готовой к применению краски при 20° С составляет 8 ч [64].

Разработаны также так называемые комбинированные и биметаллические протекторные грунтовки, отличающиеся от обычных протекторных грунтовок тем, что часть цинка в одном случае заменена свинцовым суриком, а в другом — алюминиевой пудрой [20].

Было установлено, что свинцовые пигменты при контакте со сталью могут восстанавливаться до металлического свинца. Для этого необходимо, чтобы в данной среде потенциал стали был отрицательнее стационарного потенциала свинца. При сочетании свинцовых пигментов с цинковой пылью в результате сдвига потенциала стали цинком в сторону отрицательных значений происходит ускоренное восстановление свинцовых пигментов до металлического свинца. На основании этого явления была разработана грунтовка ЭП-060, в которой 20% цинковой пыли заменено свинцовым суриком. При эксплуатации в атмосфере или в электролитах покрытия из грунтовки ЭП-060, нанесенной на сталь, наблюдалось постепенное восстановление сурика и образование на поверхности стали пленки металлического свинца. К моменту, когда цинк перестает действовать в качестве протектора, на стальной поверхности уже имеется достаточно плотный свинцовый слой, который продолжает защищать подложку от коррозии. Свинец, образующийся при восстановлении сурика, не только не препятствует контакту цинка с железом, но даже улучшает его.

Добавление к цинковой пыли алюминиевой пудры в биметаллических грунтовках позволяет значительно уменьшить проницаемость коррозионно-активных агентов через лакокрасочное покрытие. Благодаря способности алюминиевой пудры всплывать на поверхность покрытия в процессе его нанесения и пластинчатой форме ее частиц на поверхности пленки образуется своеобразный чешуйчатый панцирь, затрудняющий диффузию.

За рубежом грунтовки с цинковой пылью занимают значительное место среди защитных покрытий для судов и гидротехнических сооружений. Установлены требования, предъявляемые к цинковой пыли [65], в частности, в цинксиликатных красках [66]. При особой обработке цинковой пыли, используемый в краске *милокор* фирмы «Lack und Farbenfabrick Michael Loy» (ФРГ) в комбинации с электропроводными пигментами, обеспечивается длительная катодная защита [67].

При использовании краски с цинковой пылью *болазин* фирмы «Böhler Lackfabrick» (ФРГ) обеспечивается такая же степень катодной защиты, как при горячей оцинковке [68].

Фосфатирующие грунтовки

Фосфатирование является одним из наиболее совершенных методов подготовки поверхности металлов под окраску. Образующаяся в процессе фосфатирования пленка обладает хорошим сцеплением как с основным металлом, так и с большинством лакокрасочных материалов [20].

Фосфатирование — процесс образования на поверхности слоя из нерастворимых в воде фосфатов металлов. Фосфатируют обычно черные металлы (кроме чугуна и стального литья), несколько реже цветные — алюминий, цинк и др. Процесс фосфатирования заключается в обработке поверхности металлов водными растворами фосфатов. В зависимости от характера образующихся фосфатов различают кристаллическое и аморфное фосфатирование.

Наиболее распространено в промышленности кристаллическое фосфатирование. Для его проведения используют соли двухвалентных металлов, преимущественно монофосфат цинка и марганцевожелезный фосфат (соль «мажеф»). Из растворов этих солей с pH 3,0—3,6 образуются нерастворимые фосфаты в виде кристаллогидратов с толщиной слоя от 2 до 25 мкм и массой 1 м² от 1 до 10 г. В состав цинкфосфатных слоев, получаемых на стальной поверхности, входят гопеит $Zn_3(PO_4)_2$ и фосфофиллит $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; в состав марганцево-железных — гуреолит $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$. Эти соединения образуют неразрывное целое с металлом, изменяя природу поверхности и делая ее коррозионно-пассивной [55].

Вследствие хорошей смачиваемости фосфатированных металлов жидкими лакокрасочными материалами и их развитой поверхности достигается высокая адгезия покрытий, в том числе и тех, которые в обычных условиях плохо адгезируют. Фосфатные покрытия в зависимости от состава имеют термостойкость от 150 до 220 °С; обладают хорошими диэлектрическими свойствами; цвет покрытий — от светло- до темно-серого.

Обычное, или нормальное, фосфатирование проводят погружением изделий в раствор соли «мажеф» с концентрацией около 35 г/л. Температура раствора должна быть 96—99 °С; в этих условиях продолжительность процесса фосфатирования составляет 50—60 мин.

Вследствие высокой температуры и большой продолжительности процесса обычное фосфатирование заменяют ускоренным.

Ускоренное фосфатирование заключается в обработке поверхности металла растворами монофосфатов цинка, содержащими окислители (нитрат и нитрит натрия) или соединения металлов (например, меди), которые имеют более положительный электродный потенциал, чем железо. Добавка окислителей и меди ускоряют фосфатирование вследствие деполяризации или образования на поверхности микрокатодных участков. В ре-

зультате продолжительность фосфатирования уменьшается до 2—10 мин.

Ускоренное фосфатирование проводят при 50—90 °С струйным методом или погружением изделий в ванны. Продолжительность процесса при струйной обработке 1,5—2, в ваннах — 8—10 мин.

Аморфное фосфатирование связано с использованием фосфорных кислот и их кислых натриевых или аммониевых солей. Толщина фосфатного слоя не превышает 1 мм. По защитным свойствам аморфные покрытия уступают кристаллическим.

Прочность сцепления фосфатной пленки со сталью аналогична прочности сцепления пленки оксида алюминия с алюминием, что, по-видимому, объясняется близостью кристаллических решеток соответственно железа и фосфата Fe(II), алюминия и оксида алюминия.

Процесс фосфатирования — трудоемкая операция, для проведения которой необходимо иметь специальные ванны и сушильные камеры, поэтому целесообразно применение так называемых фосфатирующих грунтовок, которые одновременно с грунтованием фосфатируют поверхность металла.

Использование фосфатирующих грунтовок позволяет также исключить процессы пассивирования и горячей сушки фосфатной пленки, благодаря чему сокращается продолжительность технологического цикла и уменьшаются энергетические затраты.

Все фосфатирующие грунтовки производятся на основе поливинилбутираля. Обычно они состоят из двух компонентов: основы, представляющей собой суспензию тетраоксихромата цинка в спиртовом растворе поливинилбутираля, и кислотного разбавителя, состоящего из спиртового раствора ортофосфорной кислоты с добавкой воды. Основа перед употреблением смешивается с кислотным разбавителем в соотношении 4 : 1 (по массе). Полученная смесь разбавляется смесью этанола с бутанолом.

Механизм действия фосфатирующих грунтовок можно объяснить следующим образом: часть фосфорной кислоты реагирует с хроматом цинка с образованием фосфата цинка и растворимой хромовой кислоты; часть образовавшейся хромовой кислоты окисляет ацетальные связи поливинилбутираля, в результате чего возникают вторичные гидроксильные группы. Основная масса шестивалентного хрома восстанавливается в среде первичных спиртов в трехвалентный; трехвалентный хром реагирует с частью оставшейся фосфорной кислоты с образованием комплексной хромофосфатной соли; образовавшаяся комплексная соль присоединяется к вторичным гидроксильным группам поливинилбутираля, повышая при этом его водостойкость (поливинилбутираль в отсутствие хромата цинка не взаимодействует с фосфорной кислотой); оставшаяся свободная фосфорная кислота расходуется на фосфатирование поверхности металла.

Фосфатирующие грунтовки обеспечивают прочное сцепление с черными и цветными металлами разнообразных покрытий — алкидных, эпоксидных, перхлорвиниловых. Высокая адгезионная способность фосфатирующих грунтовок может быть исполь-

зована также для обеспечения сцепления бакелитовых, полиуретановых, этинолевых покрытий со слоями других красок, нанесенных поверх них.

По антикоррозионным свойствам фосфатирующие грунтовки значительно уступают пассивирующим, и в случае повышенных требований к защитным свойствам покрытий необходимо нанести на него дополнительный слой пассивирующей грунтовки. Фосфатирующая грунтовка при этом используется в качестве адгезионного подслоя. Недостатком рассмотренных двухкомпонентных фосфатирующих грунтовок является то, что после смешения компонентов они сохраняют свою стабильность не более 8 ч.

В настоящее время разработаны однокомпонентные фосфатирующие грунтовки, в состав которых входят пигменты, являющиеся стабильными в смеси с кислотным разбавителем, такие, как желтый хромат свинца (свинцовый крон) или хромат стронция. Срок хранения таких грунтовок — до 6 месяцев. Однако по защитным свойствам эти грунтовки уступают двухкомпонентным системам. Кроме того, изготовление однокомпонентных грунтовок, в состав которых входит фосфорная кислота, осложнено тем, что их необходимо расфасовывать в кислотостойкую тару.

Представляет интерес применение для приготовления однокомпонентных грунтовок фосфата хрома. Полагают, что фосфат хрома представляет собой как бы готовый хромофосфатный комплекс и реагирует в грунтовках с поливинилбутиралем, что сопровождается выделением фосфорной кислоты, вступающей во взаимодействие с металлом. Для большей эффективности фосфат хрома должен иметь высокую степень дисперсности.

Отечественной промышленностью выпускаются двухкомпонентные фосфатирующие грунтовки ВЛ-02, ВЛ-08, ВЛ-023. В состав грунтовки ВЛ-023 кроме поливинилбутираля входит еще низкомолекулярная феноло- или крезолоформальдегидная смола, повышающая стабильность грунтовки. Выпускается также однокомпонентная фосфатирующая грунтовка ВЛ-05, которая представляет собой суспензию пигментов в растворе поливинилбутираля с добавкой фосфорной кислоты. Грунтовка ВЛ-05 предназначается для защиты от коррозии стальных поверхностей, в частности внутренних поверхностей цистерн для питьевой воды в системах покрытия с эмалью ХС-769П.

Разработана [29] фосфатирующая грунтовка АК-209 (бывшая ВГ-5), представляющая собой суспензию пигментов в растворе синтетических смол в смеси органических растворителей и в кислотном разбавителе. Грунтовка является однокомпонентной и предназначается для грунтования поверхностей алюминиевых сплавов, сталей, никелевых сплавов и других металлов, эксплуатируемых при температуре до 300 °С. Отличительной особенностью этой грунтовки является повышенная теплостойкость и высокие защитные свойства. Системы покрытий с кремнийорганическими эмалями КО-88 и КО-811 по грунтовке

АК-209 выдерживают более 200 ч циклического нагрева при 225—250 °С (аналогичные покрытия грунтовками ВЛ-02 и ВЛ-05 разрушаются через 50 ч). Грунтовка АК-209 отличается хорошей адгезией к стали разных марок с различной подготовкой поверхности, а также алюминиевым, железоникелевым, медным и другим сплавам. Покрытия грунтовкой обладают стойкостью к действию бензина, керосина и минерального масла. Однокомпонентная грунтовка АК-209 стабильна в течение 6 месяцев.

Изолирующие грунтовки

Изолирующие грунтовки содержат в основном нейтральные пигменты, такие, как железный сурик и железооксидные пигменты. Они защищают металл от проникновения влаги только за счет высоких диффузионных ограничений пленки. Однако эти покрытия защищают металл на непродолжительный срок, т. е. до тех пор, пока влага и электролиты не достигнут поверхности металла, после этого коррозию не удается предотвратить [20].

Промышленностью выпускаются изолирующие грунтовки ГФ-020, ГФ-021 и МС-067.

Влияние концентрации пигмента на защитные свойства грунтовочных покрытий

Свойства пигментированных пленок, в том числе и защитные, в значительной степени зависят от степени наполнения системы пигментом, которая может быть выражена в весовых или объемных процентах [20].

Объемная концентрация пигментов представляет собой объемную долю пигментов и наполнителя в общем объеме нелетучих компонентов краски. Лакокрасочную пленку принято рассматривать как некоторый объем, заполненный нелетучими компонентами краски, причем пигменты и наполнители в виде отдельных частиц самой разной формы и размера включены в непрерывную фазу связующего. При изменении соотношения пигмента и связующего в сторону увеличения содержания пигмента может быть достигнуто такое состояние, когда частицы пигмента вследствие высокой плотности упаковки будут касаться друг друга. Такое соотношение между пигментом и пленкообразующим, при котором пленкообразующее в системе содержится точно в количестве, необходимом для заполнения пустот между частицами пигмента (при наиболее плотной их упаковке), называется критической объемной концентрацией пигментов. При исследовании зависимости свойств лакокрасочных пленок (паропроницаемости, защитных свойств, склонности к образованию пузырей) от объемной концентрации пигментов было установлено, что при критической объемной концентрации пигмента все эти свойства резко изменяются, т. е. эта концентрация является

как бы переходным соотношением, выше и ниже которого наблюдаются существенные изменения свойств пленки и ее внешнего вида.

Оптимальная объемная концентрация пигментов — это та концентрация, при которой покрытие обладает наилучшими свойствами; она, как правило, ниже критической объемной концентрации и зависит от свойств связующих и пигментов.

Для каждого пигмента существует интервал его объемного содержания в покрытии, в пределах которого обеспечивается максимальная стойкость покрытия, а в некоторых случаях и пассивация металла. Особое внимание уделяется концентрации активных пигментов в грунтовочных покрытиях, так как незначительное содержание антикоррозионных пигментов не сможет обеспечить защитные свойства покрытия.

Влияние величин объемной концентрации пигментов на паропроницаемость глифталевого лака иллюстрирует рис. 8.20. Из приведенных на рисунке данных видно, что проницаемость пленок по мере увеличения объемной концентрации сначала уменьшается до минимального значения, соответствующего критической объемной нагрузке пигмента, а затем быстро возрастает.

Критические объемные концентрации для разных пигментов различны и колеблются в пределах 36—70%. В табл. 8.6 приведены критические объемные концентрации для некоторых пигментов, определенные по влагопроницаемости.

Выяснению оптимальной концентрации пигментов с целью повышения защитных свойств пигментированных покрытий посвящен целый ряд работ, авторы которых считают, что оптимальная объемная концентрация пигмента у грунтовочных покрытий находится в пределах 30%. Применительно к хроматсодержащим пигментам этот вопрос рассматривался в работе [25]. По мнению автора указанной работы, растворимость активных хроматных пигментов можно регулировать объемной концентрацией пигмента; при незначительном содержании ак-

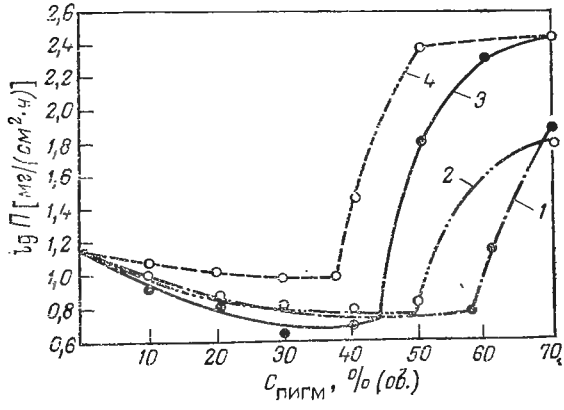


Рис. 8.20. Зависимость паропроницаемости $П$ от объемной концентрации пигментов $С_{пигм}$:

1 — свинцовый сурик; *2* — цинковый крон; *3* — тетраоксихромат цинка; *4* — свинцовый крон

Таблица 8.6. Критические объемные концентрации пигментов (%) в различных лаках

Пигмент	Масляный лак на льняном масле	Алкидный лак	Фенольный лак
Хромат свинца	45	38	38
Тетраоксихромат цинка	45	45	52
Триоксихромат цинка	55	50	48
Свинцовый сурик	65	58	68
Оксид цинка	55	50	—
Цинковая пыль	70	70	—

тивного пигмента не наблюдается длительного действия пигмента и не достигается оптимальная степень защиты. Как показали испытания, оптимальная степень защиты от коррозии при применении цинкхромата достигается при 40 об. ч. по отношению к 100 об. ч. общего количества пигмента и наполнителя. По мнению автора указанной работы, срок службы покрытия зависит от содержания активного хроматного пигмента. Если объемная концентрация пигмента ниже 20%, защита от коррозии ставится под сомнение. Минимальные и максимальные защитные свойства покрытий достигаются при концентрациях активного пигмента, лежащих между 20 и 40% (об.) по отношению к общему содержанию пигмента и наполнителя.

Оптимальные свойства грунтовок, содержащих смесь хроматных пигментов, оксида цинка, железного сурика и талька, достигаются в интервале концентраций 25—30%. Хотя основным назначением грунтовки является прямое воздействие на кинетику электрохимических процессов, протекающих на металле, это не означает, что грунтовка не может играть роль диффузионного барьера. Таким образом, общую защитную способность определяет совокупность диффузионных и пассивирующих свойств.

Для достижения высоких защитных свойств грунтовочных покрытий, по данным работы [25], необходимо обеспечить хорошее смачивание поверхности частиц пигмента связующим. При плохом смачивании активные пигменты гидролизуются быстрее, чем это необходимо для получения ингибирующего эффекта, и, если связующее обладает плохими изолирующими свойствами, продолжительность действия активных пигментов значительно сокращается. Большинство связующих, которые применяются в настоящее время для защиты от коррозии, как, например, алкидные или феноломасляные смолы, обладает хорошей смачиваемостью. Если же смачивание между пигментом и связующим недостаточно, применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Последние вводят также для улучшения процесса диспергирования пигментов в связующем. При оптимальном гра-

нулометрическом составе это также положительно сказывается на проницаемости грунтовочных покрытий.

Пигментированные лакокрасочные материалы представляют собой дисперсии, в которых дисперсная фаза (пигмент или наполнитель) распределена в полимерной дисперсионной среде (раствор, расплав, покрытие). В связи с этим решающее значение для свойств таких материалов имеют процессы взаимодействия на высокоразвитой границе раздела: пигмент — полимерное связующее. Они в первую очередь и определяют степень распределения пигмента в связующем, т. е. его дисперсность в краске, что сказывается не только на процессе изготовления материалов, но и на свойствах красок и комплексе физико-механических свойств покрытий.

Как известно, ПАВ, образуя ориентированный адсорбционный слой на поверхности частиц, лиофилизует ее, сближая с молекулярной природой полимерного связующего. Это способствует стабилизации пигмента в связующем и его лучшему распределению, облегчает процессы диспергирования. В лакокрасочных системах на поверхности пигмента происходит конкурентное взаимодействие модификатора и других компонентов, главным образом полимера. Поэтому эффективность применяемых ПАВ зависит от свойств внутренней части адсорбционного ориентированного слоя, образованного полярными группами модификатора, и внешней части, т. е. от молекулярной природы углеводородных радикалов. Внутренний слой обеспечивает прочность связи с поверхностью частиц и предотвращает вытеснение ПАВ полимером, а наружная часть адсорбционного слоя — молекулярное сродство модифицированной поверхности к полимеру. В соответствии с этим эффективными модификаторами пигментов и наполнителей являются хемосорбирующиеся на них ПАВ, прочно связанные с поверхностью пигментных частиц. Установлено, что хемосорбция осуществляется при взаимодействии: а) анионоактивных ПАВ (длинноцепочечные жирные кислоты) с наполнителями основной природы (соли и оксиды основных металлов — MgO, $CaCO_3$ и др.); б) катионоактивных ПАВ (алифатические амины, четвертичные аммониевые основания) с наполнителями кислой природы, основной составной частью которых является SiO_2; в) ПАВ указанных видов с наполнителями, обладающими амфотерными свойствами (TiO_2, Fe_2O_3); г) солей жирных кислот с наполнителями любой природы.

Эффективным природным поверхностно-активным веществом является лецитин, представляющий собой эфир глицеридов жирных кислот и фосфатидов.

Наличие в молекуле фосфатидов гидроксильных групп разного характера, остатка фосфорной кислоты, сложноэфирных и аминных групп, а также двойных связей жирных кислот обусловливает способность лецитина к адсорбции различными полярными группами на разных активных центрах поверхности пигментов. Лецитин в растворах образует мицеллы, содержащие не менее 55—75 молекул. Лецитин является прекрасным смачивателем и стабилизатором. Он вводится в грунтовки в количестве 0,5—2% от массы пигментов при приготовлении замесов лакокрасочных паст [69].

Таблица 8.7. Антикоррозионные грунтовки, их состав и области применения

Марка грунтовки	Пленкообразующее	Пигментная часть
ГФ-017 (ОСТ 6-10-428—79)	Глифталевый лак, меламиноформальдегидная смола	Хромат свинца, мумия
ГФ-0163 (ОСТ 6-10-409—77)	Глифталевый лак	Мумия, хромат свинца, тальк
ГФ-0119 (ГОСТ 23343—78)	То же	Тетраоксихромат цинка, фосфат хрома, хромат кальция, микротальк, красный железооксидный пигмент
ГФ-021 (ТУ 6-10-1642—77)	»	Красный железооксидный пигмент, цинковые белила, микротальк, кальцит
ПФ-020 (ГОСТ 18186—79)	Пентафталевый лак, инден-кумароновый лак	Сурик железный, цинковые белила, тальк
ГФ-073 (ОСТ 6-10-425—78)	Глифталевый лак	Красный железооксидный пигмент, триоксихромат цинка, микротальк
ГФ-0114 (ТУ 6-10-1267—77)	То же	Триоксихромат цинка
ГФ-031, ГФ-032 (ТУ 6-10-698—79)	»	Мумия, хромат цинка гидроксихромат свинца, тальк
ГФ-089 черная (ТУ 6-10-883—78)	Глифталевый лак, меламиноформальдегидная смола	Триоксихромат цинка, технический углерод, микротальк
ПФ-033 водоразбавляемая черная (ТУ 6-10-1031—75)	Водоразбавляемый пентафталевый лак, мочевиноформальдегидная смола, малеинизированное льняное масло	Диоксид титана, технический углерод, бентонит
В-МЛ-0143 водоразбавляемая (ГОСТ 24595—81)	Водоразбавляемый глифталевый лак, водоразбавляемая фенолоформальдегидная смола	Хромат стронция, технический углерод, микробарит, микротальк
ПФ-0142 (ТУ 6-10-1698—78)	Пентафталевый лак	Красный железооксидный пигмент, тетраоксихромат цинка, фосфат хрома, микротальк
МС-0141 (ТУ 6-10-1568—76)	Алкидно-стирольный лак	Красный железооксидный пигмент, тетраоксихромат цинка, фосфат хрома, фосфат цинка, хромат кальция, микротальк

Температура (время отверждения)	Тип грунтовки	Назначение
125 °С (25—30 мин)	Пассивирующая	Для грунтования бандеризованных кузовов легковых автомобилей и кабин грузовых автомобилей
100—110 °С (не более 35 мин)	»	Для грунтования поверхностей черных металлов
100—110 °С (не более 35 мин), 18—22 °С (не более 24 ч)	»	Для грунтования металлических и деревянных поверхностей под покрытия различными эмалями, а также для временной защиты от коррозии и в однослойном покрытии при межоперационном хранении
18—22 °С (не более 24 ч)	Изолирующая	Для грунтования металлических и деревянных поверхностей под покрытия различными эмалями
105 °С (не более 25 мин)	»	Для грунтования металлических (чугуна и углеродистых сталей) и деревянных поверхностей
18—22 °С (не более 24 ч)	Пассивирующая	Для грунтования кузовов автомашин
80 °С (не более 4 ч)	»	Для защиты от коррозии внутренних поверхностей сварных швов, получаемых при точечной сварке дуралюминовых обшивок и деталей
ГФ-031 — при 100 °С (не менее 2,5 ч); ГФ-032 — при 70 °С (не менее 1,5 ч)	»	Для грунтования деталей из стали, алюминиевых и магниевых сплавов
18—22 °С (не более 24 ч); 120 °С (не более 10 мин)	»	Для окраски карданных валов и других деталей автомобилей
170 °С (не более 20 мин)	Изолирующая	Для грунтования бандеризованных кузовов легковых автомобилей и кабин грузовых автомобилей методом окунания
180 °С (не более 30 мин)	Пассивирующая	Для окраски и грунтования металлических деталей автомобилей методами струйного облива, окунания, пневматического распыления
18—22 °С (не более 4 ч); 100 °С (не более 30 мин)	»	Для грунтования поверхностей черных металлов
18—22 °С (не более 4 ч); 100 °С (не более 20 мин)	»	Для грунтования поверхностей черных металлов, а также для защиты металлов при межоперационном хранении

Марка грунтовки	Пленкообразующее	Пигментная часть
МС-067 (ТУ 6-10-789—79)	Алкидно-стирольный лак	Сурик железный, цинковые белила, тальк
ЭП-076 (ТУ 6-10-755—74)	Эпоксидная и полиамидная смолы	Диоксид титана, хромат стронция, тальк
ЭП-09Т красная (ТУ 6-10-1155—76)	Эпоксидная и меламиноформальдегидная смолы	Сурик железный, триоксихромат цинка, цинковые белила, тальк
ЭП-09Т желтая (ТУ 6-10-1155—76)	Эпоксидная и меламиноформальдегидная смолы	Триоксихромат цинка, цинковые белила, тальк
Грунт-шпатлевка ЭП-0010 (ГОСТ 10277—76)	Эпоксидная смола с полиамином	Красный железооксидный пигмент, тальк
ЭФ-083 (ГОСТ 20468—80)	Эпоксиэфир	Хромат бария, цинковые белила, титановые белила, микробарит, микротальк
ЭФ-0121 (ТУ 6-10-1499—75)	»	Красный железооксидный пигмент, триоксихромат цинка, цинковые белила, микротальк
Протекторная ЭП-057 (ТУ 6-10-1117—75)	Эпоксидная смола с полиамидом	Цинковая пыль
УРФ-0110 (ТУ 6-10-1531—75)	Уралкидная смола	Красный железооксидный пигмент, триоксихромат цинка, микробарит
ВАУ-0150 водоразбавляемая (ТУ 6-10-1599—77)	То же	Диоксид титана, силикохромат свинца, красный железооксидный пигмент, технический углерод, микротальк
ФЛ-03К (ГОСТ 9109—81)	Феноло-формальдегидная смола с добавкой растительных масел	Сурик железный, тетраоксихромат цинка, цинковые белила, тальк
ФЛ-03Ж (ГОСТ 9109—81)	То же	Тетраоксихромат цинка, хромат кальция, цинковые белила, тальк
ФЛ-086 (ГОСТ 16302—79)	»	Триоксихромат цинка, цинковые белила, тальк

Продолжение табл. 8.7

Температура (время отверждения)	Тип грунтовки	Назначение
18—22 °С (не более 60 мин)	Изолирующая	Для защиты от коррозии очищенных от окалины и ржавчины стальных листов и профилей
18—22 °С (не более 6 ч)	Пассивирующая	Для окраски деталей из магниевых и титановых сплавов и сталей, эксплуатирующихся в разных климатических условиях
150 °С (не более 1 ч)	»	Для защиты изделий из черных металлов, эксплуатирующихся в условиях тропического климата
150 °С (не более 1 ч)	»	Для защиты изделий из цветных металлов, эксплуатирующихся в условиях тропического климата
22 °С (не более 24 ч)	Изолирующая	В качестве грунтовки-шпатлевки для металлических изделий в условиях тропического климата
150 °С (не более 20 мин)	Пассивирующая	Для защиты фосфатированной поверхности кузова и деталей автомобилей
18—22 °С (не более 1 ч)	»	Для грунтования стальных строительных конструкций
18—22 °С (не более 24 ч)	Протекторная	Для защиты от коррозии стальных крупногабаритных конструкций, эксплуатируемых в атмосферных условиях при повышенной влажности
18—22 °С (не более 24 ч)	Пассивирующая	Для грунтования дефектных мест предварительно зашкуренной и обезжиренной металлической поверхности при ремонте
180—200 °С (не более 30 мин)	»	Для грунтования методом электроосаждения профилированных деталей из черных металлов
110 °С (не более 35 мин)	»	Для грунтования поверхностей черных металлов
110 °С (не более 35 мин)	»	Для защиты деталей из цветных металлов
80 °С (не более 2 ч)	»	Для защиты деталей из алюминиевых сплавов и стали

Марка грунтовки	Пленкообразующее	Пигментная часть
ХС-059 (ГОСТ 23494—79)	Сополимер винилхлорида с винилацетатом	Красный железооксидный пигмент, тетраоксихромат цинка, цинковые белила, микротальк
ХС-068 (ТУ 6-10-820—75)	То же	Красный железооксидный пигмент
ВЛ-02 (ГОСТ 12707—77)	Раствор поливинилбутираля	Тетраоксихромат цинка
ВЛ-023 (ГОСТ 12707—77)	Раствор поливинилбутираля	Тетраоксихромат цинка
ВЛ-05 (ТУ 6-10-1450—79)	Раствор поливинилбутираля	Тетраоксихромат цинка, фосфат хрома
АК-070 (ОСТ 6-10-401—76)	Смола БМК-5	Хромат стронция
АК-069 (ОСТ 6-10-401—76)	Смола АС	Хромат цинка

Выбор антикоррозионных грунтовок

Грунтовки применяют для нанесения покрытия непосредственно на металлы. Они должны обеспечивать прочную адгезию с окрашиваемым металлом и обладать защитными свойствами.

Выбор грунтовки производится с учетом вида металла, покрывного материала и условий эксплуатации.

Например, при окраске легких металлов и сплавов применяют грунтовки, содержащие хроматные пигменты, но не имеющие в своем составе железного сурика или железооксидных пигментов (грунтовки ФЛ-03Ж, ЭП-09ТЖ). При окраске черных металлов рекомендуются железооксидные пигменты в сочетании с хроматными и фосфатными пигментами (грунтовки ГФ-0119, ФЛ-03К).

Путем соответствующего выбора грунтовок можно варьировать эксплуатационные свойства покрытий с применением одних и тех же покрывных материалов. При выборе соответствующей схемы лакокрасочных покрытий следует учитывать сочетаемость грунтовок и покрывных слоев. Алкидные и фенольно-масляные грунтовки применяются в сочетании с алкидными,

Продолжение табл. 8.7

Температура (время отверждения)	Тип грунтовки	Назначение
18—22 °С (не более 1 ч)	Пассивирующая	Для защиты в комплексе с химически стойкими эмалями металлических конструкций и оборудования от воздействия кислот и щелочей при температуре до 60 °С
18—22 °С (не более 1 ч)	Изолирующая	Для защиты в комплексе с химически стойкими эмалями металлических конструкций и оборудования от воздействия кислот и щелочей при температуре до 60 °С
18—22 °С (не более 15 мин)	Фосфатирующая	Для грунтования металлических поверхностей, а также для защиты металла при межоперационном хранении в течение нескольких месяцев
18—22 °С (не более 15 мин)	»	То же
18—22 °С, (не более 15 мин)	»	»
18—22 °С (не более 1 ч)	Пассивирующая	Для грунтования стали, алюминиевых и магнитных сплавов
18—22 °С (не более 1 ч)	»	Для грунтованиия стали и алюминиевых сплавов

карбамидо-формальдегидными, меламиноформальдегидными, нитроглифталевыми, нитратцеллюлозными и перхлорвиниловыми эмалями. Для улучшения адгезии и предотвращения сморщивания пленки перхлорвиниловых и нитратцеллюлозных эмалей из-за частичного растворения пленки грунтовки активными растворителями, входящими в состав этих эмалей, грунтовки целесообразно наносить в два слоя. При этом первый слой грунтовки выдерживается до полного высыхания, а второй (тонкий) подсушивают на воздухе при 18—23 °С в течение 30—60 мин. Для всех остальных эмалей грунтовки можно наносить в один слой и высушивать до полного высыхания.

Эпоксидные и полиуретановые грунтовки применяют в основном в сочетании с эпоксидными и полиуретановыми эмалями и используют для окраски изделий ответственного назначения в жестких условиях эксплуатации.

Акриловые и сополимерно-винилхлоридные грунтовки хорошо сочетаются с перхлорвиниловыми и акриловыми эмалями.

При выборе систем покрытий для более конкретных условий рекомендуется пользоваться справочной литературой [58, 70].

Подробные характеристики наиболее широко применяемых грунтовок приведены в табл. 8.7.

Модификаторы ржавчины

Срок службы лакокрасочных покрытий во многом зависит от качества подготовки поверхности металла. Целью подготовки является удаление любых загрязнений и наслоений, мешающих непосредственному контакту покрытия с металлом. В первую очередь это относится к ржавчине. Ржавчина обычно представляет собой сложную систему, которая состоит из продуктов коррозии железа и посторонних примесей — солей, природной и производственной пыли.

Строение слоя ржавчины зависит от агрессивности атмосферы. В случае высоких концентраций сернистого или других агрессивных газов и при определенной влажности слой ржавчины состоит из многих подслоев. Многослойность может быть сразу незаметна и проявляться лишь после отверждения покрытия, когда в силу упругих свойств лакокрасочной пленки покрытие легко отделяется от подложки вместе с верхним подслоем ржавчины [71].

При атмосферной коррозии углеродистых сталей основным продуктом окисления железа является гидроксид FeOOH, который кристаллизуется в нескольких модификациях. Фазовый состав ржавчины почти всегда представлен α-FeOOH (гетит) и γ-FeOOH (лепидокрокит). Эти вещества являются хорошими сорбентами, особенно влаги.

В агрессивных атмосферных условиях гетит и лепидокрокит в ржавчине перемешаны с магнетитом (Fe_3O_4), причем последний может быть расположен в виде тончайших прослоек. Магнетит в этих условиях поглощает мало влаги и не подвержен набуханию. Различное поведение этих трех продуктов в изменчивых атмосферных условиях в большой степени определяет послойное разрушение ржавчины.

В процессе поглощения агрессивных газов гетитом и лепидокрокитом наблюдаются и общие тенденции и отличия. Как общую тенденцию можно отметить то, что с увеличением относительной влажности воздуха возрастает и количество поглощенного сернистого газа. С повышением содержания SO_2 в атмосфере увеличивается и его поглощение обеими модификациями FeOOH. Характер связи между влажностью воздуха и концентрацией сульфатов указывает на то, что кроме сорбции происходит растворение SO_2 в поглощенной воде. Раствор кислоты легко проникает через слой ржавчины до металла и способствует усилению коррозии.

Лепидокрокит при всех концентрациях газов в атмосфере является более активным поглотителем, чем гетит. Причем известно, что лепидокрокит растворяется в кислотах и кислых растворах солей легче, чем гетит, поэтому кислота, которая образуется при растворении, больше расходуется в химических реакциях именно с лепидокрокитом. В одинаковых внешних ус-

ловиях лепидокрокит поглощает также почти вдвое больше HCl, чем гетит.

Следовательно, отрицательное влияние ржавчины заключается в следующем:

1) снижается адгезия покрытия к подложке;

2) накапливается химически связанная вода, которая может освободиться и способствовать коррозии под защитной пленкой;

3) адсорбируются и накапливаются в слое агрессивные примеси из окружающей среды, в том числе и вода.

Для удаления продуктов коррозии применяются различные способы подготовки поверхности под окраску. Наиболее эффективными способами являются пескоструйный и дробеструйный способы очистки. Но в тех случаях, когда невозможно применять эффективные способы очистки поверхности, подготовку поверхности проводят без удаления продуктов коррозии, которая сводится к нанесению модификаторов ржавчины или специальных грунтовок-преобразователей ржавчины.

Модификаторы ржавчины имеют лишь преобразующую функцию. Обработанную ими поверхность необходимо перед окрашиванием грунтовать традиционными грунтовками [20].

Грунтовки-преобразователи ржавчины одновременно с преобразованием создают на поверхности металла полимерную пленку, служащую грунтовкой под покрывными лакокрасочными материалами, поскольку наряду с преобразующими компонентами содержат в своем составе пленкообразующее вещество.

Грунтовки-преобразователи ржавчины наиболее целесообразно применять для подготовки поверхности под окраску крупногабаритных металлических конструкций, эксплуатирующихся в естественных условиях: мостов, опор линий электропередач, наружной поверхности трубопроводов, различного оборудования гидротехнических сооружений, резервуаров для хранения нефти, металлических конструкций химических и металлургических предприятий, шахтных сооружений метрополитенов. Этот же способ подготовки поверхности целесообразно применять при ремонтных окрасках.

Большинство преобразователей ржавчины содержит растворы кислого характера, главным образом на основе ортофосфорной, щавелевой или другой органической дикарбоновой кислоты, кислых фосфатов, цитратов или других солей. Предполагают, что эти растворы должны взаимодействовать с продуктами коррозии и образовывать с ионами железа труднорастворимые соединения. Растворы на основе фосфорной кислоты могут быть различной концентрации и образовывать как нерастворимые так и растворимые фосфаты. Поэтому вторым компонентом в модификаторах должен быть органический или неорганический комплексообразователь. С этой целью в рецептуры вводятся танниды, двухатомные фенолы, ионы оксалата и цитратов, калийгексацианоферраты (желтая и красная кровяные соли), которые образуют прочные комплексы с ионами железа. В состав

модифицирующих растворов вводятся также ингибиторы коррозии и поверхностно-активные добавки, способствующие быстрому проникновению раствора через толщу слоя ржавчины.

Ниже рассматриваются грунтовки-преобразователи ржавчины и модификаторы ржавчины, выпускаемые отечественной промышленностью.

Грунтовка-преобразователь ржавчины ЭВА-01-ГИСИ на основе поливинилацетатной дисперсии, ортофосфорной кислоты, желтой и красной кровяной соли, ОП-7, этилсиликата. Представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и 70%-ного раствора ортофосфорной кислоты. На 100 масс. ч. основы берут 5—7 масс. ч. кислоты.

Грунтовка-преобразователь ржавчины ЭВА-0112 на основе поливинилацетатной дисперсии, коррозионно-стойких пигментов, ортофосфорной кислоты. Представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и 85%-ной ортофосфорной кислоты. На 100 масс. ч. основы берут 3 масс. ч. кислоты.

Грунтовка-преобразователь ржавчины ВА-013 ЖТ представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и 70%-ного раствора ортофосфорной кислоты. На 100 масс. ч. основы — 4—7 масс. ч. кислоты.

Грунтовка-преобразователь ржавчины МС-0152 на основе сополимера стирола с малеиновой кислотой, который образуется при гидролизе сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль) в кислой среде в присутствии воды, вводимой в состав грунтовки. Однокомпонентная система. Полимер отличается химической активностью к продуктам коррозии (содержит карбоксильные группы) и хорошо впитывается ржавчиной [72].

Грунтовка-преобразователь ржавчины ЭП-0180 представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из основы грунтовки и отвердителя № 1, смешиваемых за 30 мин до применения в следующем соотношении: на 100 масс. ч. основы — 7,5 масс. ч. отвердителя № 1. Жизнеспособность грунтовки с отвердителем — не менее 8 ч. После введения отвердителя грунтовку разбавляют до рабочей вязкости растворителем (ксилол : ацетон : целлозольв = 40 : 30 : 30) и фильтруют. Допускается использовать растворители 646 и Р-4.

Грунтовка ЭП-0180 хорошо сочетается с обычными химически стойкими материалами на винилхлоридной и эпоксидной основе. Эпоксидные покрывные эмали наносят через 24 ч после нанесения грунтовки. Для обеспечения надежной защиты в кислых средах винилхлоридные материалы наносят по неподсушенному слою ЭП-0180 (через 6—10 ч после ее нанесения).

Длительные ускоренные испытания в кислых средах показали [73], что состояние покрытий на основе винилхлоридных полимеров в сочетании с грунтовкой-преобразователем ржавчи-

ны ЭП-0180 оставалось без изменений в течение 100—110 сут; в то же время в сочетании с грунтовками-преобразователями ржавчины ЭВА-0112 и МС-0152 покрытия начинали разрушаться через 20—80 сут. Подобные результаты получены и при использовании эпоксидных эмалей ЭП-773.

Результаты трехлетних натурных испытаний химически стойких систем покрытий хорошо согласуются с данными ускоренных испытаний и свидетельствуют о том, что грунтовка ЭП-0180 значительно превосходит по защитным свойствам лучшие выпускаемые промышленностью грунтовки-преобразователи ржавчины ЭВА-0112 и МС-0152 и может успешно применяться на предприятиях химических и смежных отраслей промышленности для защиты прокорродировавших металлоконструкций и оборудования от воздействия сред кислого и основного характера, а также в специфических условиях с повышенной влажностью. Гарантийный срок хранения грунтовки 12 месяцев.

Грунтовка-преобразователь ржавчины Э-КЧ-0184 представляет собой однокомпонентную систему, поставляется в готовом к употреблению виде. Гарантийный срок хранения 6 месяцев.

Грунтовка-преобразователь ржавчины 82-43-81 представляет собой однокомпонентную систему, поставляется в готовом к употреблению виде.

Лигниновый преобразователь ржавчины ПРЛ-сх изготовляется из отходов гидролизно-дрожжевого производства. Поставляется в виде однокомпонентной системы. Представляет собой маслянистую массу темно-коричневого цвета, хорошо удерживающуюся на вертикальных и потолочных поверхностях. Предназначен для подготовки под окрашивание прокорродировавших стальных и чугунных поверхностей животноводческих ферм. Нетоксичен и негорюч. Пригоден для обработки поверхностей, покрытых плотным слоем ржавчины толщиной до 150 мкм. Гарантийный срок хранения 24 месяца при температуре —5 °С.

Порошковый преобразователь ржавчины лигниновый ППР-1 представляет собой мелкодисперсный порошок коричневого цвета, который добавляют в лакокрасочный материал, играющий роль грунтовки. Вводят порошок ППР-1 в количестве 5—10% от массы защитного лакокрасочного материала и тщательно перемешивают. Необходимую вязкость поддерживают путем добавления растворителя, предназначенного для лакокрасочного материала выбранного типа. Допускается преобразователь ржавчины ППР-1 смешивать с расчетным количеством растворителя и образовавшуюся дисперсию добавлять в лакокрасочный материал.

Тщательно перемешанный состав, содержащий ППР-1, наносят теми же способами, которые предназначены для нанесения данного лакокрасочного материала. Не рекомендуется вводить

этот преобразователь в материалы, содержащие оксиды железа, хрома, алюминия и других металлов, так как частично теряется преобразующий эффект преобразователя. Более полно проявляется преобразующее качество ППР-1 при введении его в пленкообразователи. Поставляется потребителю в полиэтиленовых или бумажных мешках. Гарантийный срок хранения 12 месяцев.

Консервант-модификатор ржавчины П-1ТФ представляет собой однокомпонентную систему. Поставляется в готовом для применения виде. Хранят и транспортируют П-1ТФ в кислотостойкой закрытой таре. Гарантийный срок хранения 24 месяца.

Наносить масляные и алкидные лакокрасочные материалы на поверхности, обработанные составом П-1ТФ, не рекомендуется из-за медленного их отверждения.

Ингибированный модификатор ржавчины № 444 представляет собой состав на основе ортофосфорной кислоты, оксида цинка, танина, буры. Система однокомпонентная.

Кислотный модификатор ржавчины №3 на основе 40%-ной ортофосфорной кислоты и цинковой пыли, взятых в соотношении 9:1.

Области применения преобразователей ржавчины представлены в табл. 8.8.

Обработке модификаторами ржавчины могут подвергаться продукты коррозии, плотно сцепленные с поверхностью металла. Непременным условием обработки является отсутствие жировых и других загрязнений. Допустимая для модификации толщина слоя продуктов коррозии, как правило, составляет не более 100 мкм. При ремонте ранее окрашенных конструкций и изделий модификаторы ржавчины наносят на поврежденные участки после механического удаления отслаивающихся пленок лакокрасочного покрытия и продуктов коррозии.

Эффективность применения модификаторов ржавчины в значительной степени определяется правильным выбором покрывной лакокрасочной системы и соблюдением технологии нанесения лакокрасочных материалов.

Системы лакокрасочных покрытий в сочетании с модификаторами ржавчины, рекомендуемые для применения, приведены в специальных рекомендациях [74]. Сроки службы комплексных систем покрытий с модификаторами ржавчины установлены главным образом при эксплуатации в реальных условиях.

Следует отметить, что срок службы лакокрасочных покрытий, нанесенных на поверхность, обработанную модификаторами ржавчины, ниже, чем нанесенных на поверхность, обработанную дробеструйным (дробеметным), пескоструйным или химическим методами очистки.

Ниже приведены ориентировочные коэффициенты повышения сроков службы систем покрытий, нанесенных на обработанную

Таблица 8.8. **Области применения модификаторов ржавчины**

Область применения	Обозначения условий эксплуатации по ГОСТу		ЭВА-0112	ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-0180	МС-0152	П-1 ТФ	№ 444	№ 3	ПРЛ-СХ	Э-КЧ-0184	82-43-81	ППР-1
	9.104—79	9.032-74											
Металлоконструкции и оборудование в атмосфере умеренного климата	V1, V2	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Д*	Д	Р	Р	Р
Металлоконструкции и оборудование в холодном климате	ХЛ1, ХЛ2	—	Д	Д	Д	—	Д	Д	—	—	НР	НР	—
Сельхозтехника (ремонт)	V1, V2	—	Р	Р	Д	Д	Д	Д	НР	—	—	—	Д
Железнодорожный транспорт (ремонт вагонов)	V1, V2	—	Д	Д	—	—	Д	Д	НР	Р	НР	НР	Д
Автотранспорт (днище автомобиля под битумные покрытия)	V1, V2	—	Д	Д	Д	Д	Д	—	Р*	Д	НР	НР	—
Межоперационное хранение (самостоятельная защита без дополнительного перекрытия)	V1, V2, VXЛ4	—	Р	Р	Р	НР	Р	НР	НР	НР	Р	Р	НР
Подземные условия (повышенная влажность+агрессивные ионы)	В5	—	НР	НР	Р	Р	—	—	Р*	НР	НР	НР	НР
Специальные условия (животноводческие помещения и птичники)	—	5	Д	Д	Р	—	Д	Р	Д*	Д	НР	НР	Д
Воздействие воды, паров пресной	—	4/1	Д	Д	Р	Р	Д	НР	Р*	—	НР	НР	НР
морской	—	4/2	Д	Д	—	Р	Д	НР	Д	—	НР	НР	НР
Воздействие топлив** и горюче-смазочных материалов	—	6/2	Р	Р	Р	—	Р	Д	—	—	НР	НР	НР
Воздействие агрессивных газов, паров и жидкостей (периодический облив)	—	7/1, 7/2, 7/3	НР	НР	Р	Д	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР

Условные обозначения: Р — рекомендуется; Д — допускается; НР — не рекомендуется; прочерк означает отсутствие данных.
* — требуется дополнительная промывка водой; ** по ГОСТ 25122—82.

поверхность, по сравнению с тем же показателем при нанесении непосредственно по ржавой поверхности:

Окраска по ржавой поверхности	1,0
Очистка ручным способом	1,2—1,5
Обработка модификаторами ржавчины	1,5—3,0
Дробеструйная и пескоструйная очистка	3,5—4,0

Следовательно, модификаторы ржавчины целесообразно использовать только в тех случаях, когда современные технические методы и средства удаления ржавчины неприменимы.

За рубежом выпускаются грунтовки, наносимые на ржавую поверхность [75—79]. Действие этих грунтовок заключается либо в образовании защитных слоев, либо в растворении ржавчины.

Раздел IV ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ИНГИБИРОВАННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Ингибиторы коррозии с каждым годом приобретают все большее значение в противокоррозионной защите металлических изделий в различных областях техники. Защита металлов от коррозии ингибиторами основана на свойстве некоторых индивидуальных химических соединений или их смесей уменьшать скорость коррозионного процесса при введении в коррозионную среду [6].

Преимуществами этого способа защиты является его простота и дешевизна. При этом удается значительно удлинить срок службы оборудования, а в ряде случаев — использовать для его изготовления обычные сплавы вместо легированных.

За последние годы наметилась тенденция использовать ингибиторы при применении классических средств защиты: смазок, масел, лакокрасочных покрытий.

Глава 9 ДЕЙСТВИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Успехи в области разработки научных основ действия ингибиторов и создания новых ингибиторов различного назначения позволили предложить новый метод противокоррозионной защиты, основанный на введении ингибиторов в лакокрасочные покрытия. Исследования в этой области привели к созда-

нию ингибированных покрытий, которые способны надежно защищать металлы и изделия из них.

Традиционно повышение защитных свойств лакокрасочных покрытий достигалось введением пассивирующих пигментов, которые обеспечивали сохранность металла и в случае проникновения коррозионно-активных реагентов через полимерную пленку. Перспективным является и введение ингибиторов в покрытие.

В этом случае при проникновении электролитов через лакокрасочные покрытия пассивирующие ионы ингибиторов, отщепляясь благодаря гидролизу или диссоциации, предотвращают коррозионные процессы. При кажущейся простоте способа он сопряжен со значительными трудностями. Объясняется это тем, что ингибиторы как поверхностно-активные вещества или окислители могут взаимодействовать с пленкообразующим, теряя свои защитные свойства. Кроме того, при введении ингибиторов в такие многофункциональные системы, как лакокрасочные материалы, их взаимодействие с пленкообразующими или пигментами может привести к образованию новых продуктов, которые могут обладать как защитными, так и агрессивными свойствами.

Необходимо сразу же оговориться, что метод модифицирования лакокрасочных покрытий ингибиторами коррозии отличается от метода повышения защитных свойств покрытий посредством введения в их состав антикоррозионных пигментов. Ингибиторы позволяют в широких пределах регулировать концентрацию пассивирующего агента, они активно взаимодействуют с пленкообразующим, изменяя физико-механические свойства пленок (твердость, пластичность, скорость отверждения и т. п.). Адсорбируясь на инертных пигментах и наполнителях, ингибиторы придают им пассивирующие свойства.

Если в полимерное покрытие вводят водорастворимые ингибиторы, то они должны так же, как и пассивирующие пигменты, обладать оптимальной растворимостью в воде; так как при высокой растворимости ослабляются барьерные свойства, облегчается диффузия ионов, что приводит к сокращению срока защиты покрытия, а при низкой растворимости не обеспечивается необходимая концентрация пассивирующего агента.

Ингибирование полимерных покрытий может осуществляться и с помощью маслорастворимых веществ. Такие ингибиторы могут быть ограниченно растворимы в воде; в этом случае пассивация металла может осуществляться подобно тому, как это наблюдается при введении водорастворимых ингибиторов. Нерастворимые в воде ингибиторы могут сорбироваться на металле в процессе нанесения покрытия до его отверждения; при ограниченной растворимости их в воде они могут адсорбироваться на металле и при увлажнении покрытия в процессе эксплуатации.

Водорастворимые ингибиторы

Изучено влияние большого числа неорганических и органических ингибиторов коррозии на защитные и физико-механические свойства лакокрасочных покрытий. Было установлено, что в присутствии органического катиона металл пассивируется гораздо сильнее, чем в присутствии неорганического катиона. Это дало возможность предположить, что органические хроматы, например, в ряде случаев могут в полимерных покрытиях оказаться более эффективными, чем неорганические хроматы, поскольку в защите принимает участие органический катион.

При введении водорастворимых ингибиторов резко повышаются защитные свойства масляных, алкидных, алкидно-стирольных, алкидно-нитратцеллюлозных и других покрытий. Так, если ввести такой ингибитор, как хромовокислый гуанидин, в обычную непигментированную олифу, то однослойная пленка толщиной 20 мкм защищает сталь в атмосфере 100%-ной влажности при 20 °С в течение одного года, в то время как пленка неингибированной олифы защищает металл в аналогичных условиях только в течение 10 сут.

Еще более высокими защитными свойствами обладают пленки алкидных лаков, модифицированных хромовокислым гуанидином. Однослойная пленка защищает сталь от коррозии в течение полутора лет, в то время как под непигментированной алкидной пленкой коррозия появляется через 2—3 месяца испытаний. Аналогичный эффект достигается в алкидно-стирольных и алкидно-нитратцеллюлозных системах (рис. 9.1).

Модифицированные покрытия сохраняли свои защитные свойства и при повышенных температурах; при испытании этих покрытий во влажной камере (температура 40 °С, 100%-ная влажность) защитные свойства неингибированной олифы были оценены через 60 ч испытаний баллом 1, алкидно-стирольного лака — через 20 ч баллом 1, в то время как пленки всех этих лаков, модифицированные ингибитором, через 1000 ч испытаний были оценены баллом 10 (табл. 9.1).

О механизме действия хромовокислого гуанидина как ингибитора, который вводился в лако-

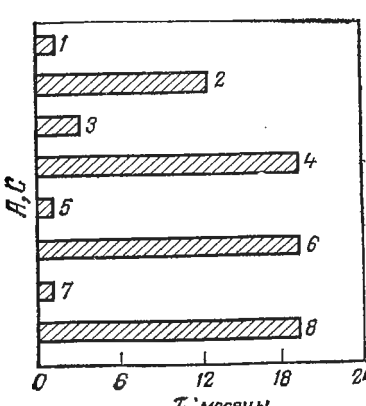


Рис. 9.1. Защитные свойства различных покрытий при 100%-ной влажности и 18—25 °С:

1 — олифа натуральная; *2* — олифа натуральная с ингибитором; *3* — алкидный лак; *4* — алкидный лак с ингибитором; *5* — алкидно-стирольный лак; *6* — алкидно-стирольный лак с ингибитором; *7* — алкидно-нитратцеллюлозный лак; *8* — алкидно-нитратцеллюлозный лак с ингибитором

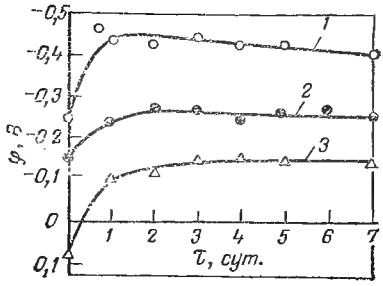


Рис. 9.2. Зависимость потенциала стали φ от вида покрытия в 0,001 н. растворе Na_2SO_4:
1 — металл без покрытия; *2* — алкидный лак; *3* — алкидный лак с ингибитором

красочные покрытия, испытанные во влажной камере, можно судить по тому влиянию, которое он оказывает на электродный потенциал стали; потенциал стали под пленкой ингибированного лака сдвигается на 300—500 мВ в область положительных значений (рис. 9.2). Такой сильный сдвиг потенциала при одновременном уменьшении скорости коррозионного процесса указывает на то, что этот ингибитор должен оказывать влияние на анодную реакцию ионизации металла, замедляя ее.

С целью выяснения механизма взаимодействия ингибитора с пленкообразующим были исследованы инфракрасные спектры поглощения пленками чистой олифы и олифы, модифицированной хроматом гуанидина (рис. 9.3). Было установлено, что интенсивность полос поглощения хромат-ионов (800—900 $см^{-1}$) после отверждения пленок и особенно после их термо- и светостарения снижается. Это свидетельствует об уменьшении содержания в пленке шестивалентного хрома вследствие образования комплексных соединений с карбоксильными и оксидными группами масляной пленки. Полосы поглощения в области частот 1600 и 3100 $см^{-1}$ характерны для различных колебаний NH_2-группы. После отверждения пленок и их старения наблюдается заметное уменьшение интенсивности и для этих полос, но при этом появляется полоса поглощения с максимумом при частоте 1580 $см^{-1}$ и увеличивается поглощение при частоте

Таблица 9.1. Защитные свойства ингибированных покрытий на стали в атмосфере 100%-ной влажности при 40 °С

Покрытие	Продолжительность испытания, ч	Балл*
Олифа натуральная	60	1
Олифа натуральная с ингибитором	700	10
Лак алкидный	150	2
Лак алкидный с ингибитором	1100	10
Лак алкидно-стирольный	20	1
Лак алкидно-стирольный с ингибитором	1000	10
Лак алкидно-нитратцеллюлозный	40	1
Лак алкидно-нитратцеллюлозный с ингибитором	1000	10

* Высокий балл означает высокие защитные свойства.

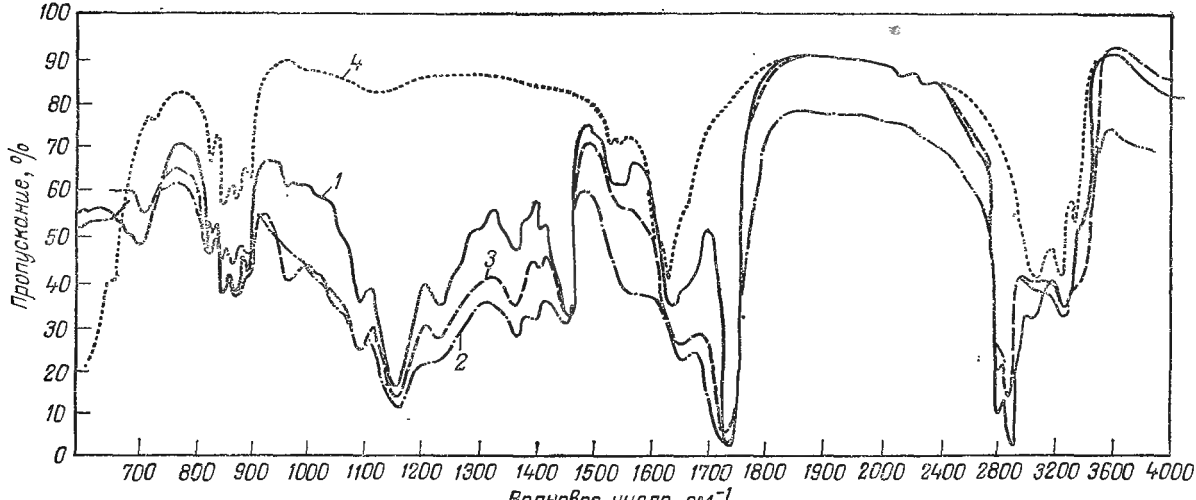


Рис. 9.3. Инфракрасные спектры поглощения пленок олифы, модифицированной хроматом гуанидина:
1 — до отверждения; *2* — после отверждения; *3* — после светостарения; *4* — спектр хромата гуанидина

1670 $см^{-1}$. Появление двух последних полос поглощения указывает на образование амидогрупп.

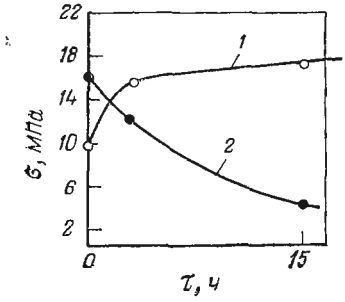
При введении в олифу хромовокислого гуанидина значительно снижаются кислотные числа, очевидно, вследствие взаимодействия между карбоксильными группами пленкообразующего и ингибитором.

В пленках, модифицированных хромовокислым гуанидином, было определено содержание азота (по методу Кьельдаля). При этом было установлено, что после свето- и термостарения азот из пленки вымывается в значительно меньшей степени, чем из пленок, подвергающихся только сушке на воздухе.

То же было отмечено и для хроматных ионов, что подтверждают полученные в результате исследования в инфракрасном спектре данные об уменьшении содержания шестивалентных ионов хрома в пленке после старения, а также предположение о взаимодействии с пленкообразующим составных частей хромовокислого гуанидина.

Приведенные данные позволяют сделать заключение, что ингибитор хромовокислый гуанидин является активной добавкой, взаимодействующей со сложными продуктами, образующимися при высыхании олифы, причем олифа вступает в реакцию как с гуанидином, так и с хроматной группой.

Взаимодействие ингибитора с пленкообразующим приводит к изменению и физико-механических свойств пленок: твердость ингибированных масляных и алкидных пленок значительно выше твердости неингибированных пленок и особенно возрастает она после светостарения; при этом гибкость пленок сохраняется. После старения прочность неингибированных пленок на основе акриловых латексов резко снижается, в то время как прочность неингибированных покрытий после светостарения сохраняется и даже несколько возрастает во времени (рис. 9.4). Деструкция акрилового полимера, наступающая довольно быстро



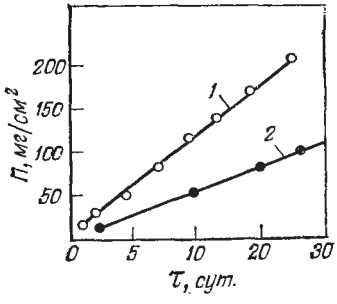


Рис. 9.4. Зависимость прочности покрытий σ на основе акриловых латексов от продолжительности светостарения τ:

1 — акриловый латекс с ингибитором; *2* — акриловый латекс

Рис. 9.5. Изменение паропроницаемости *П* во времени:

1 — ингибированный алкидный лак; *2* — ингибированный алкидно-нитратцеллюлозный лак

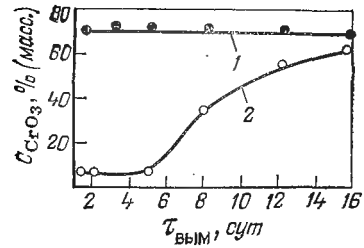


Рис. 9.6. Вымываемость иона CrO_3 из ингибированных полимерных пленок во времени:

1 — ингибированный алкидный лак; *2* — ингибированный алкидно-нитратцеллюлозный лак

при воздействии ультрафиолетовых лучей, тормозится при наличии ингибитора, что позволяет рассматривать его в качестве хорошего стабилизатора светостарения.

Ингибированные масляные, а особенно алкидные, покрытия с успехом могут быть применены для временной защиты различных металлических конструкций на период монтажа и хранения.

Однако большая продолжительность сушки алкидных покрытий (18—24 ч при нормальной температуре) является недостатком при окраске крупногабаритных изделий. Поэтому в качестве объектов исследования нами были использованы алкидно-стирольные смолы и различные алкидно-нитратцеллюлозные композиции с минимальной продолжительностью высыхания. Как видно из рис. 9.1, покрытия на основе алкидно-стирольной и алкидно-нитратцеллюлозной смолы без ингибитора характеризуются очень низкими защитными свойствами: в условиях воздействия влажной атмосферы в течение одного месяца металл под пленкой корродирует. При введении в состав пленок водорастворимых органических хроматов однослойные пленки обеспечивают защиту металла в течение двух лет.

Паропроницаемость ингибированных алкидно-нитратцеллюлозных покрытий значительно ниже, чем у ингибированных алкидных (рис. 9.5).

Весьма важной характеристикой для ингибированных покрытий, модифицированных водорастворимыми ингибиторами, является вымываемость пассивирующего агента. И в этом случае алкидно-нитратцеллюлозные пленки имеют преимущество перед алкидными. Как показали исследования, из них вымывается значительно меньше ингибитора, чем из алкидных пленок. Так, установлено, что из алкидного покрытия уже в течение суток вымывается около 70% хромат-ионов. Из алкидно-нитратцеллюлозного покрытия хроматные ионы не вымываются в течение первых пяти суток, а затем происходит постепенное вымывание их в незначительном количестве.

Изучалось также влияние продолжительности выдержки пленки на воздухе на вымываемость ингибитора (рис. 9.6). Оказалось, что количество хромата, вымывающегося из алкидной пленки, которая формируется в течение продолжительного времени, сильно зависит от продолжительности выдержки пленки на воздухе. Скорость же вымывания хроматных ионов из

алкидно-нитратцеллюлозных покрытий, отверждение которых заканчивается за 15—30 мин, не зависит от предварительной выдержки пленки на воздухе. Это очень существенное преимущество, так как крупногабаритные изделия после окраски приходится сразу же выносить на открытый воздух, где они могут подвергаться атмосферным воздействиям.

Наряду с изучением физико-химических характеристик ингибированных покрытий проводилось исследование их электрохимических свойств. Важной характеристикой, определяющей защитные свойства покрытий, является зависимость сопротивления и емкости от частоты. Сплошные пленки, отличающиеся высокими изоляционными характеристиками, должны обнаруживать сильную зависимость сопротивления и незначительную зависимость емкости от частоты. И наоборот, пористые покрытия с невысокими изоляционными характеристиками должны обнаруживать слабую зависимость сопротивления и сильную зависимость емкости от частоты.

При исследовании зависимости емкости и сопротивления ингибированных алкидных и алкидно-нитратцеллюлозных покрытий стали от частоты переменного тока выявлена сильная зависимость сопротивления алкидно-нитратцеллюлозной пленки в начале испытаний и слабая зависимость емкости от частоты (рис. 9.7, кривая *1*), что свидетельствует о высоких защитных свойствах этого покрытия. Пленка ингибированного алкидного лака в начале испытания обладает худшими защитными свойствами. Сопротивление электрода с этим покрытием значительно ниже и мало зависит от частоты; емкость сильно зависит от частоты (кривая *3*), что свидетельствует о большей пористости пленки из алкидного лака.

Полученные данные хорошо коррелируют с данными по паропроницаемости исследуемых покрытий; адгезированные плен-

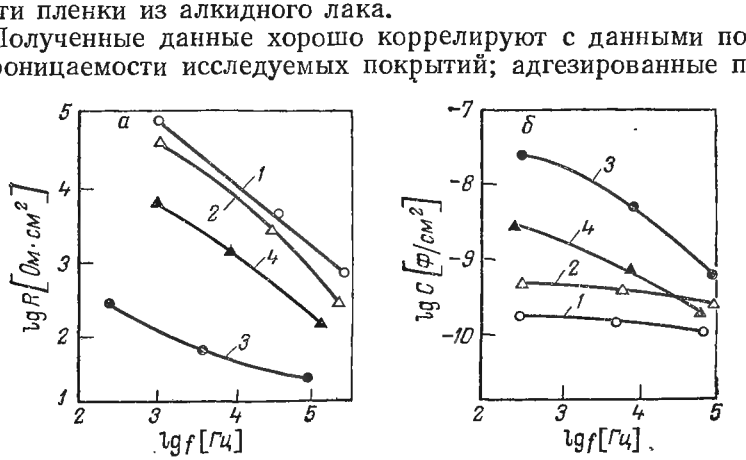


Рис. 9.7. Влияние частоты переменного тока f на сопротивление R (*а*) и емкость C (*б*) полимерных покрытий после воздействия 100%-ной влажности в течение 85 сут:

1, 2 — ингибированный алкидно-нитратцеллюлозный лак соответственно до и после испытаний; *3, 4* — ингибированный алкидный лак соответственно до и после испытаний

ки ингибированного алкидно-нитратцеллюлозного лака, так же как и свободные пленки, обладают меньшей пористостью, чем пленки алкидного ингибированного лака.

Если проследить за тем, как изменяются электрохимические характеристики исследуемых покрытий после воздействия влажной атмосферы, то легко заметить, что сопротивление пленки ингибированного алкидно-нитратцеллюлозного лака после трех месяцев испытаний практически не изменяется (см. рис. 9.7, кривая *2*). Дисперсия емкости с частотой также сохранилась, что указывает на стабильность изоляционных свойств этих покрытий.

Характер изменения сопротивления и емкости ингибированного алкидного покрытия и алкидно-нитратцеллюлозного покрытия резко различается. Сначала наблюдается резкое, а затем постепенное увеличение сопротивления покрытия с одновременным уменьшением емкости (кривая *4*). Это, очевидно, обусловлено тем, что процессы взаимодействия ингибитора с пленкообразующим и поверхностью металла в алкидных покрытиях не заканчиваются на первой стадии, а продолжаются в течение относительно длительного времени, что приводит в дальнейшем к уплотнению пленки и связано, по-видимому, с возникновением на поверхности металла пассивной пленки.

В алкидно-нитратцеллюлозных пленках этот процесс заканчивается на начальной стадии отверждения пленки (за 15—30 мин).

Результаты электрохимических исследований хорошо коррелируют с данными, полученными при исследовании физико-химических и защитных характеристик покрытий, а также с результатами натурных испытаний.

На основании изложенного выше были разработаны и выпускаются промышленностью быстросохнущие ингибированные алкидно-стирольные и алкидно-нитратцеллюлозные лакокрасочные материалы.

Установлено, что оптимальные защитные свойства покрытий не всегда обусловлены высокими концентрациями ингибиторов. В особенности это относится к пленкам, эксплуатирующимся на открытом воздухе, так как в этом случае может происходить неравномерное вымывание ингибитора.

Было исследовано влияние концентрации хромовокислого гуанидина и хромовокислого циклогексиламина в алкидных покрытиях на их защитные свойства с целью определения оптимальной концентрации ингибитора. Предварительно была изучена зависимость пассивирующих и защитных свойств хроматных ингибиторов по отношению к стали от концентрации их в электролитах.

Как видно из рис. 9.8, скорость коррозии стали снижается уже при концентрации хромата гуанидина, равной 0,0015 моль/л; при дальнейшем повышении концентрации скорость коррозии практически не меняется. Значение необратимого электродного

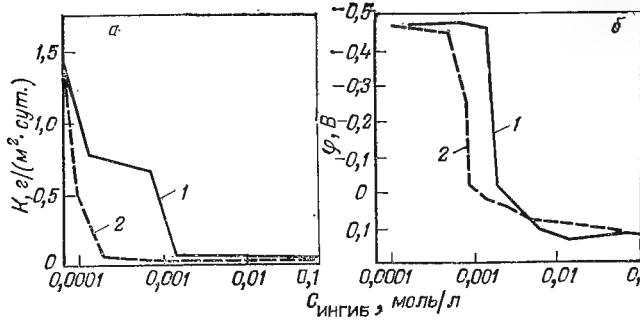


Рис. 9.8. Зависимость коррозионной стойкости K (*а*) и потенциала стали φ (*б*) от концентрации ингибиторов $C_{инг}$ в водных растворах пигментов:
1 — хромат гуанидина; *2* — хромат циклогексиламина

потенциала из отрицательного становится положительным при концентрации ингибитора 0,002 моль/л. Минимальная скорость коррозии для хромовокислого циклогексиламина достигает уже при 0,0003 моль/л, а электродный потенциал смещается в область положительных значений уже при концентрации 0,001 моль/л.

Следовательно, водорастворимые хроматные ингибиторы обладают сильными пассивирующими свойствами уже при незначительном содержании их в водном растворе.

Было изучено поведение малых добавок хроматных ингибиторов (начиная с 0,1% от массы смолы) в лакокрасочных покрытиях на основе алкидной и алкидно-нитратцеллюлозной смол. На основании ускоренных испытаний во влажной камере Г-4 (45°С и 100%-ная влажность), а также при погружении в дистиллированную воду и в 3%-ный раствор хлорида натрия было установлено, что при введении в состав алкидных лакокрасочных материалов менее 3% хроматных ингибиторов защитные свойства покрытий не улучшаются (при сравнении с неингибированными пленками).

При содержании ингибиторов свыше 3% защитные свойства покрытий значительно улучшаются, однако при дальнейшем повышении концентрации ингибиторов с 3 до 10% практически не изменяются.

Наряду с защитными были изучены физико-химические и электрохимические характеристики рассмотренных покрытий. Установлено, что паропроницаемость и особенно влагопоглощение пленок возрастают с увеличением содержания хромовокислого гуанидина. Из этих данных следует, что при добавлении 3% хроматного ингибитора покрытия обладают значительно лучшими барьерными свойствами, чем покрытия с добавкой 10% ингибитора. Это подтверждается также электрохимическими характеристиками, полученными при исследовании частотной зависимости сопротивления и емкости тех же покрытий. Окра-

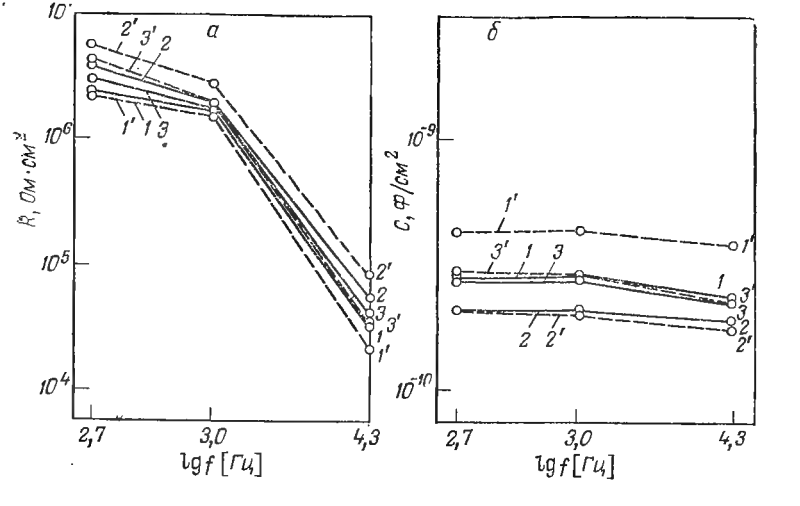


Рис. 9.9. Влияние содержания хромата гуанидина на частотную зависимость сопротивления R (*а*) и емкости алкидно-нитратцеллюлозных покрытий C (*б*) после воздействия 100%-ной влажности в течение 60 сут:
1, 1' — 1%; *2, 2'* — 3%; *3, 3'* — 9,5% (*1—3* — до испытания; *1'—3'* — после испытаний)

шенные образцы выдерживали в течение двух месяцев в условиях 100%-ной влажности при 20 °С, периодически измеряя емкость и сопротивление по методике, описанной выше. Как видно из рис. 9.9, различие между сопротивлением и емкостью свежеприготовленных покрытий на основе алкидно-нитратцеллюлозного лака с содержанием 1, 3 и 10% хроматных ингибиторов невелико; однако после двух месяцев пребывания во влажной атмосфере емкость покрытия на основе лака с добавкой 10% ингибитора повышается, а сопротивление снижается. Покрытие же с содержанием хромовокислого гуанидина 3% сохраняет свои изоляционные свойства. Аналогичные результаты были получены для ингибированных покрытий на основе алкидных пленкообразующих.

Следовательно, покрытия, содержащие 3% хроматного ингибитора, обладают достаточно высокими защитными свойствами в условиях повышенной влажности и лучшими барьерными свойствами, чем покрытия, содержащие 10% ингибитора.

При атмосферных испытаниях однослойных ингибированных покрытий также было подтверждено, что оптимальным содержанием хромовокислого гуанидина и хромовокислого циклогексиламина является 3% от массы пленкообразующего.

В связи с охраной окружающей среды большой интерес представляют работы, направленные на уменьшение концентрации хроматов, являющихся токсичными соединениями в лакокрасочных покрытиях, при сохранении на высоком уровне их защитных свойств.

Перспективными являются органические фосфаты, они значительно менее токсичны, хотя сильно уступают хроматным по защитным свойствам.

Ранее нами был обнаружен синергетический эффект — усиление защитных свойств ингибиторов в лакокрасочных покрытиях в присутствии других ингибиторов. На основе этой зависимости была исследована возможность получения полимерных покрытий с высокими защитными свойствами при минимальном содержании органических хроматов. В качестве объектов исследования были использованы хроматы и фосфаты этилендиамина и гуанидина.

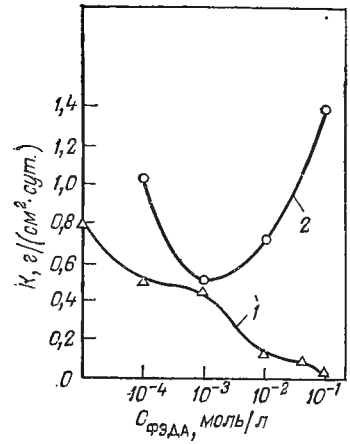
Для определения минимальных защитных концентраций хроматов этилендиамина и гуанидина была изучена зависимость скорости коррозии стали в водных растворах ингибиторов от концентрации последних. Было установлено, что минимальной защитной концентрацией по отношению к стали для хромата этилендиамина является $1 \cdot 10^{-2}$, а для хромата гуанидина — $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для выяснения возможности повышения защитных свойств органических хроматов за счет сочетания их с фосфатами аналогичных катионов исследовали водные растворы хромата этилендиамина при концентрации ингибитора $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т. е. в 100 раз ниже защитной. В этот раствор вводили растворы фосфата этилендиамина различных концентраций и определяли влияние добавок фосфата на скорость коррозии стали. Для сравнения исследовались растворы фосфатов этилендиамина без добавок хромата. Результаты опытов приведены на рис. 9.10. Изменение pH было незначительным (от 6 до 7) и вряд ли было причиной изменения защитных свойств смесей ингибиторов.

Скорость коррозии стали в водном растворе хромата этилендиамина ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) оказалась довольно высокой и составляла 0,8 г/(м²·сут). При добавлении к хромату этилендиамина все возрастающих количеств фосфата этилендиамина скорость коррозии стали непрерывно уменьшалась, и при концентрациях, равных $1 \cdot 10^{-2}$—$1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, коррозия практически была подавлена. Следует отметить, что фосфат этилендиамина защитными свойствами не обладает. Более того, в тех концентрациях, при которых он совместно с хроматом этилендиамина защищает сталь от коррозии, коррозия оказывается значительной. Это позволяет сделать вывод о сильном синергетическом эффекте смеси.

Пассивирующие свойства смесей ингибиторов усиливаются во времени, и через 10 сут коррозия практически подавляется полностью. За это же время индивидуальные соединения, т. е. фосфат этилендиамина и хромат этилендиамина, не могут способствовать переводу стали в пассивное состояние (рис. 9.11).

Из данных рис. 9.10 и 9.11 видно, что при добавлении фосфата этилендиамина к хромату этилендиамина защитные свой-



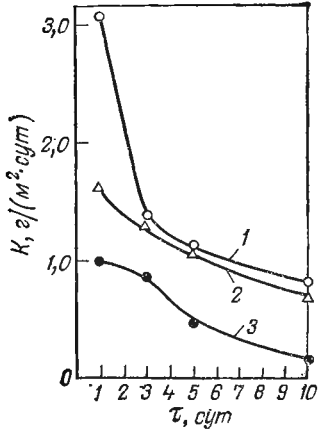


Рис. 9.10. Зависимость скорости коррозии K стали от содержания фосфата этилендиамина $C_{\text{фэда}}$ в растворах хромата этилендиамина с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л:

1 — в растворах хромата ЭДА с фосфатом ЭДА; *2* — в растворах фосфата ЭДА

Рис. 9.11. Изменение скорости коррозии стали K во времени в растворах ингибиторов различной концентрации:

1 — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л фосфата ЭДА; *2* — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л хромата ЭДА; *3* — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л фосфата ЭДА и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л хромата ЭДА

ства последнего усиливаются, что дает возможность снизить концентрацию хромата с $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т. е. на два порядка.

Аналогичный эффект улучшения защитных свойств фосфата гуанидина наблюдается при добавлении к нему хромата гуанидина в небольших концентрациях ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Это хорошо иллюстрируют данные рис. 9.12.

Таким образом, эффект синергизма наблюдается и в этих системах и характерен, очевидно, для всех фосфатных и хроматных соединений.

С целью выяснения механизма синергетического эффекта изучали потенциостатическим методом кинетику анодной реакции ионизации стали в растворах фосфата гуанидина ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и хромата гуанидина ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а также в смеси этих ингибиторов. Из рис. 9.13 видно, что сталь в растворе фосфата гуанидина в широкой области потенциалов находится в активном состоянии и при выбранной концентрации не пассивируется. Аналогичная картина наблюдается и в растворах хромата гуанидина. Однако, если смешать эти два ингибитора в тех же концентрациях или составить смесь, в которой суммарная концентрация не превысит концентрацию отдельного соединения, сталь начнет вести себя как легко пассивирующийся металл (см. рис. 9.13, кривая *3*). Уже при потенциале — 400 мВ сталь переходит в пассивное состояние, которое сохраняется

в широкой области потенциалов (до 1,3 В), а плотность тока пассивации не превышает 10 мкА/см^2.

Положительное влияние органических хроматов даже в незначительных концентрациях на защитные свойства органических фосфатов можно, по-видимому, объяснить тем, что фосфаты образуют нерастворимые соединения с железом, покрывающие основную часть поверхности, а роль хроматов заключается в пассивации пор в фосфатном покрытии. Не исключено также, что в результате совместного действия хроматов и фосфатов изменяется структура защитных слоев.

Результаты, полученные при исследовании водных растворов смесей органических хроматов и фосфатов, послужили основанием для проверки этих систем в полимерных покрытиях. С этой целью были изготовлены модельные системы на основе алкидно-стирольного лака МС-080, в которые были введены следующие ингибиторы: хромат гуанидина в количестве 3 и 0,03%, фосфат гуанидина в количестве 3%, а также смесь хромата гуанидина (0,03%) с фосфатом гуанидина (3%).

Модельные системы лакокрасочных покрытий были нанесены на стальные образцы и подвергнуты ускоренным испытаниям. Для сравнения было испытано лаковое покрытие МС-080, не содержащее ингибиторы. Результаты испытаний приведены в табл. 9.2. Как видно из данных таблицы, покрытие без ингибиторов, а также покрытия, содержащие лишь фосфат гуанидина

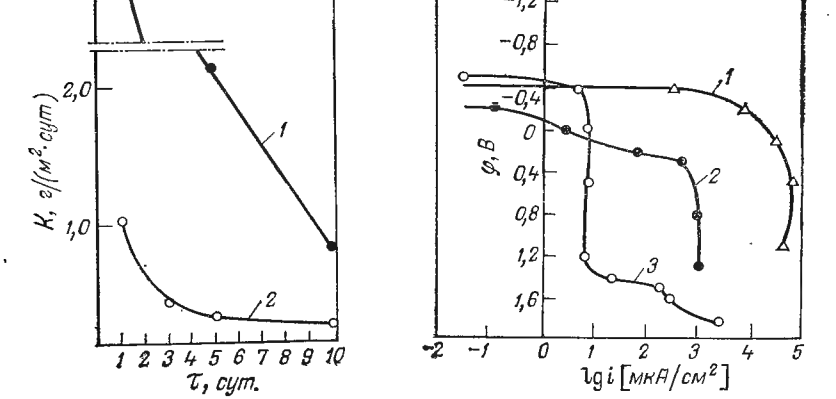


Рис. 9.12. Изменение скорости коррозии стали K во времени в растворах ингибиторов различной концентрации:

1 — 5·10^{-2} моль/л фосфата гуанидина; *2* — 5·10^{-2} моль/л фосфата гуанидина и 5·10^{-4} моль/л хромата гуанидина

Рис. 9.13. Кривые анодной поляризации стали в растворах ингибиторов:

1 — 5·10^{-2} моль/л фосфата гуанидина; *2* — 5·10^{-4} моль/л хромата гуанидина; *3* — 5·10^{-2} моль/л фосфата гуанидина и 5·10^{-4} моль/л хромата гуанидина

или небольшое количество хромата гуанидина (0,03%), не обеспечивают защиту металла; уже через 24 ч на поверхности стали появляется точечная коррозия. Однако при сочетании хромата гуанидина в малых концентрациях с фосфатом гуанидина в соотношении 1 : 100 защитные свойства покрытия резко повышаются и даже несколько превосходят защитные свойства покрытия, содержащего 3% хромата гуанидина. Те же количества ингибиторов при введении их порознь не могут обеспечить защитных свойств покрытия. Это указывает на то, что синергетический эффект совместного действия хромата и фосфата гуанидина, введенных в оптимальных соотношениях, проявляется и в покрытиях.

Ускоренным испытаниям в атмосфере 100%-ной влажности были также подвергнуты образцы съемных покрытий на основе поливинилацетатной дисперсии, в которые были введены те же ингибиторы, что и в алкидно-стирольный лак. И в этом случае при незначительном содержании хромовокислого гуанидина (0,02%) в условиях влажной атмосферы защита металла не обеспечивается. При добавлении же 2% фосфата гуанидина (соотношение хромата гуанидина и фосфата гуанидина равно 1 : 100) были получены съемные покрытия с высокими защитными свойствами.

Полученные результаты позволили создать новые композиции ингибированных лакокрасочных покрытий, содержащих фосфат гуанидина с малой добавкой хромата гуанидина, отличающиеся высокими защитными свойствами и низкой токсичностью.

Таблица 9.2. **Результаты ускоренных испытаний модельных ингибированных покрытий на основе лака МС-080**

Ингибитор	Вода		3%-ный раствор NaCl	
	τ*	через 30 сут	τ*	через 30 сут
Без ингибитора	24	Сплошная точечная коррозия (100% поверхности)	24	Точечная коррозия (100% поверхности)
Хромат гуанидина (3%)	240	Отдельные точки коррозии (5—7% поверхности)	300	Отдельные точки коррозии (3% поверхности)
Хромат гуанидина (0,03%)	24	Точечная коррозия (100% поверхности)	24	Точечная коррозия (100% поверхности)
Фосфат гуанидина (3%)	24	Сплошная точечная коррозия (100% поверхности)	24	То же
Хромат гуанидина (0,03%) + фосфат гуанидина (3%)	Коррозии нет	Металл чистый	300	Отдельные точки коррозии (3—5% поверхности)

* τ — время до появления первых коррозионных поражений.

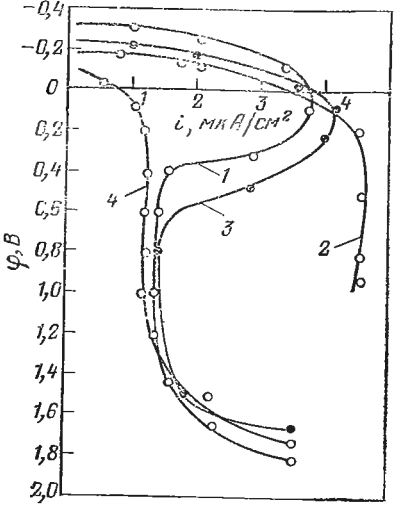


Рис. 9.14. Кривые анодной поляризации стали в водных суспензиях фосфата цинка и хромата гуанидина:
1 — 0,1 н. раствор KNO_3; *2* — фосфат цинка; *3* — хромат гуанидина 0,0005 *М*; *4* — фосфат цинка и хромат гуанидина (75 : 1)

Была также изучена возможность использования обнаруженного синергетического эффекта при сочетании неорганического пигмента — фосфата цинка, не обладающего пассивирующей способностью, с малым количеством ингибитора — хромовокислого гуанидина [80].

Соотношение фосфата цинка и хромовокислого гуанидина составляло 75 : 1. Поскольку фосфат цинка содержит мало водорастворимых солей, исследования проводили не в водных вытяжках, а в водных суспензиях при перемешивании. Оказалось, что в водной суспензии фосфата цинка сталь не переходит в пассивное состояние (рис. 9.14), а в суспензии, содержащей фосфат цинка и хромовокислый гуанидин (75 : 1), она переходит в пассивное состояние уже при потенциале 0,1 В. Емкость электрода в этом случае сильно снижается. Эти результаты полностью подтвердились при испытании покрытия на основе грунтовки ГФ-0119, где вместо хроматных пигментов применяли фосфат цинка с малой добавкой хромовокислого гуанидина. Иключение из рецептуры хроматных пигментов позволило значительно снизить токсичность грунтовки при сохранении ее высоких защитных свойств.

Маслорастворимые ингибиторы

Ингибированные полимерные покрытия могут быть получены и при использовании маслорастворимых ингибиторов. Однако последние в лакокрасочных покрытиях проявляют свои защитные функции иначе, чем водорастворимые ингибиторы [20].

Установлено, что при введении маслорастворимых ингибиторов в состав различных пленкообразующих антикоррозионные свойства покрытий на их основе также значительно повышаются. Так, если неингибированные покрытия, отвержденные при 18—20 °С, при ускоренных испытаниях начинают терять свои защитные свойства через 2—8 сут, то у ингибированных они сохраняются в течение 30—60 сут.

При установлении механизма действия маслорастворимых ингибиторов использовали метод изучения водных вытяжек из ингибированных и неингибированных лаков, поскольку в про-

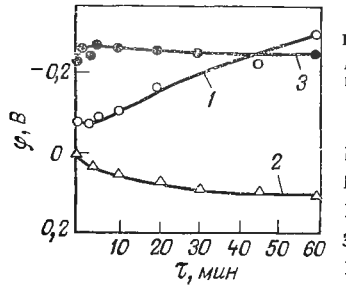


Рис. 9.15. Электродиый потенциал стали в водных вытяжках:
1 — ннгибнтор; *2* — лак с ингибитором; *3* — лак без ингибитора

цессе набухания полимерной пленки и проникновения через нее воды установившееся значение pH и состав электролита определяют, по-видимому, и продолжительность защиты.

Было установлено, что водные вытяжки из неингибированного алкидного лака имеют значительную кислотность (pH 2,7), что обусловлено экстрагированием низкомолекулярных жирных кислот, содержащихся в лаке; кислоты растворяются в проникающей через пленку воде, сообщая ей агрессивные свойства. При введении ингибиторов в лак резко снижается кислотность, и pH становится равным 6,8. Повышение pH, несомненно, приведет к понижению агрессивных свойств лака по отношению к металлу, однако, как будет показано ниже, это лишь один из возможных механизмов улучшения защитных свойств алкидных покрытий маслорастворимыми ингибиторами.

При исследовании необратимых потенциалов стали в водных вытяжках (рис. 9.15) было обнаружено, что в водной вытяжке из ингибированного лака потенциал стали смещен в сторону положительных значений на 400 мВ по сравнению с потенциалом в водной вытяжке из неингибированного лака.

Интересно отметить, что в водной вытяжке из маслорастворимого ингибитора (кривая *1*) электродный потенциал стали приобретает со временем такое значение, как и в вытяжке из неингибированного лака (кривая *3*). По-видимому, пассивирующие свойства модифицированных покрытий не обусловлены пассивирующими свойствами самого ингибитора, а являются результатом действия другого пассивирующего агента, образующегося в результате взаимодействия маслорастворимого ингибитора с пленкообразующим.

Исследование кинетики анодной реакции ионизации металла в водных вытяжках подтверждает это: в вытяжке из ингибированного лака сильно тормозится анодная реакция; уже при незначительных плотностях тока можно заполяризовать электрод до 1,5—2,0 В (рис. 9.16).

Пассивирующие свойства водных вытяжек, полученных из ингибированного лака, подтверждаются также при исследовании импеданса электрода (рис. 9.17). Емкость электрода, погруженного в водную вытяжку из неингибированного лака, резко возрастает во времени, что свидетельствует о протекании электрохимических реакций. В вытяжке из ингибированного лака емкость электрода имеет низкое значение и стабильна. Это свидетельствует об образовании на поверхности металла хемо-

сорбционного слоя, предотвращающего или сильно тормозящего протекание электрохимических реакций.

При изучении коррозии стали в водных вытяжках было установлено, что в водной вытяжке ингибированного лака сталь не подвергается коррозии в течение более одного года. В водных вытяжках из чистого ингибитора и из лака металл от коррозии не защищается.

Полученные результаты подтверждают, что в результате взаимодействия алкидной смолы с маслорастворимым ингибитором образуется новое водорастворимое соединение, обладающее высокой пассивирующей способностью. Представляло интерес установить состав этого пассивирующего агента.

Для изучения состава продукта взаимодействия алкидной смолы с ингибитором были исследованы водные вытяжки из алкидно-стирольных лаков с добавкой ингибитора акор, представляющего собой нитрованное минеральное масло, нейтрализованное гидроксидом кальция. Одновременно исследовались водные вытяжки, полученные из чистого алкидно-стирольного лака, а также из ингибитора акор.

Было установлено, что электропроводность водных вытяжек из лака без ингибитора и из лака с ингибитором соответственно равна 1800 и 1060 мкСм, что свидетельствует о присутствии в этих вытяжках электролитов. Одним из таких электролитов

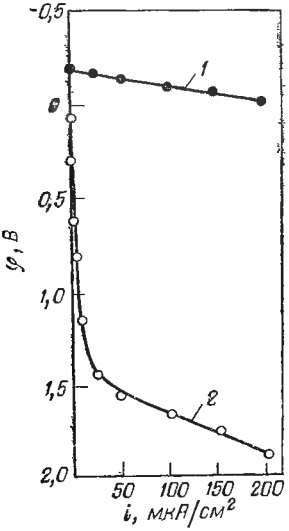


Рис. 9.16. Кривые анодной поляризации стали в водных вытяжках:
1 — лак без ингибитора; *2* — лак с ингибитором

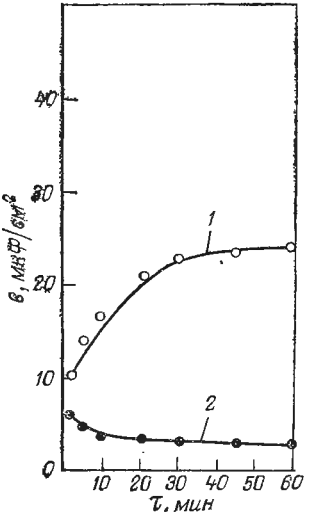


Рис. 9.17. Зависимость емкости стали *C* от продолжительности погружения в водные вытяжки (частота 1000 Гц):
1 — лак без ингибитора; *2* — лак с ингибитором

может быть фталевая кислота, остающаяся в алкидных смолах в форме фталевого ангидрида. Электропроводность водной вытяжки из маслорастворимого ингибитора акор очень низка (32 мкСм). При измерении краевого угла смачивания стали водой после обработки поверхности металла этими водными вытяжками оказалось, что после пребывания в водной вытяжке из неингибированного лака или самого ингибитора поверхность металла гидрофобизируется — краевые углы смачивания соответственно составляют 63 и 76°. После обработки поверхности металла водной вытяжкой из лака с добавкой ингибитора поверхность металла становится гидрофильной. Возможно, это связано с присутствием в этой вытяжке водорастворимых солей.

В ходе дальнейших исследований водные вытяжки из ингибированного и неингибированного лаков были выпарены, и полученные сухие остатки подвергнуты эмиссионному анализу. В результате анализа в водной вытяжке из ингибированного лака было найдено большое количество кальция; в водной вытяжке из лака без ингибитора кальций не обнаружен.

Одновременно в обоих сухих остатках определили содержание фталевой кислоты полярографическим методом. Установлено, что в водной вытяжке из чистого лака содержится 6,68, а в водной вытяжке из ингибированного лака — всего 2,95 г/л свободной фталевой кислоты. Уменьшение содержания фталевой кислоты в водной вытяжке из ингибированного лака, а также наличие в ней кальция указывает на присутствие частично растворимых в воде кальциевых солей фталевой кислоты.

Для проверки этого предположения нами был синтезирован фталат кальция методом осаждения при смешении водных растворов оксалата кальция и фталата натрия. Синтезированный фталат кальция, а также сухие остатки, полученные в результате выпаривания водных вытяжек из ингибированного лака и лака без ингибитора, были исследованы методами ИК-спектроскопии и рентгеновского фазового анализа.

Оказалось, что спектр водной вытяжки из лака без ингибитора полностью соответствует спектру фталевой кислоты. Спектр же водной вытяжки из лака с ингибитором акор в основном идентичен спектру фталата кальция. Аналогичные результаты были получены при проведении рентгеновского фазового анализа.

Иная картина наблюдается при рассмотрении ИК-спектров самих алкидно-стирольных лаков с добавкой ингибитора акор и без добавки его, а также спектр самого ингибитора. Установлено, что при добавлении ингибитора в алкидно-стирольный лак в спектре ингибированного лака не появляются новые полосы поглощения ингибитора и чистого лака. Это указывает на то, что при добавлении ингибитора к лаку не происходит химического взаимодействия между ингибитором и компонентами лака, т. е. ингибитор акор находится в свободном состоянии. Можно предположить, что при воздействии воды или влаги

воздуха на ингибированный лак или ингибированное покрытие гидроксид кальция частично растворяется в воде. При этом увеличивается поверхность соприкосновения гидроксида кальция с фталевым ангидридом и могут образовываться фталаты кальция, также частично растворимые в воде. Обладая пассивирующими свойствами, растворы этих солей при соприкосновении с поверхностью стали защищают последнюю.

Учитывая, что ингибиторы коррозии взаимодействуют с пленкообразующими, целесообразно изучить эффективность введения ингибиторов в смолу или лак. Предложенный нами метод исследования водных вытяжек может быть использован для предварительных испытаний при подборе ингибиторов для покрытий.

Представляло интерес исследовать воздействие ингибитора на такое стойкое к действию агрессивных сред пленкообразующее, как хлорсульфированный полиэтилен. Известно, что в качестве отвердителей в состав покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена вводят азотсодержащие кремнийорганические соединения (акос). Было проведено [81] исследование влияния этих соединений на защитные свойства покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена.

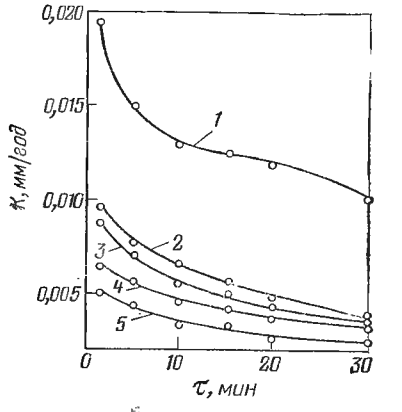
Азотсодержащие кремнийоргаиические соединения в виде 50%-иого раствора в ксилоле вводили в раствор хлорсульфироваииого полиэтилена в количестве от 2,5 до 20% от массы последнего.

Рис. 9.18. Изменение электродного потенциала φ стали Ст. 10 в водиых вытяжках из раствора ХСПЭ в ксилоле с различным содержанием препарата АКОС от продолжительности выдержки τ:

1 — 0,1 н. раствор KNO_3; *2* — раствор ХСПЭ; *3, 4, 5, 6* — раствор ХСПЭ с содержанием соответственно 2,5; 5; 10 и 20% АКОС; *7* — 100%-ный АКОС

Рис. 9.19. Зависимость емкости *C* стального электрода от продолжительности выдержки в водных вытяжках из раствора ХСПЭ в ксилоле, содержащего различное количество АКОС (частота 1000 Гц)

1—7 — см. рис. 9.18



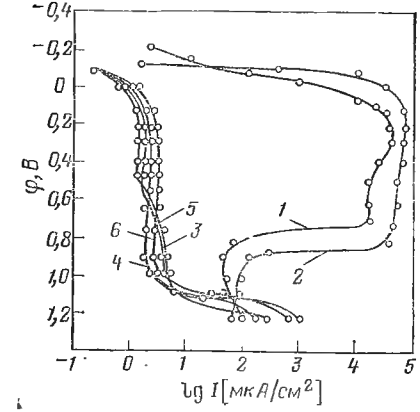


Рис. 9.20. Зависимость скорости коррозии K стального электрода от продолжительности выдержки в водных вытяжках из раствора ХСПЭ в ксилоле (*1*) и систем, содержащих 2,5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*) и 100% (*5*) АКОС

Рис. 9.21. Кривые аиодной поляризации стали в водных вытяжках из раствора ХСПЭ, содержащего различное количество АКОС. *1—6* — см. на рис. 9.18

Оказалось, что pH водиой вытяжки из чистого хлорсульфированного полиэтилена составляет 6—6,5, а при введении соединения акос уже в количестве 2% возрастает до 11, причем водородный показатель равен pH водной вытяжки из самих азотсодержащих кремнийорганических соединений. Электропроводность водных вытяжек возрастает с 23 до 241 мкСм при добавлении 2% отвердителя.

Электродный потенциал стали в водных вытяжках из раствора хлорсульфированного полиэтилена (рис. 9.18) через 60 мин выдержки сдвигается до потенциала —280 мВ, и образец подвергается сильной коррозии. В вытяжке из модельной системы, содержащей 2,5% отвердителя, потенциал стали в течение 30 мин становится раьным —40 мВ и в дальнейшем не изменяется. При увеличении содержания отвердителя в модельной системе наблюдается аналогичная картиина.

Емкость стального электрода в процессе воздействия водных вытяжек из модельных систем, содержащих различное количество отвердителя, плавно снижается с 14,7 до 11,95 мкФ/см², емкость стали в вытяжке из раствора хлорсульфироваиного полиэтилена, не содержащего отвердителя, значительно выше и во времени не изменяется (рис. 9.19). Как видно из рис. 9.20, скорость коррозии в водных вытяжках из модельных систем, содержащих отвердитель, снижается примерно в 4 раза.

Азотсодержащие кремнийорганические соединения легко гидролизуются с отщеплением аммиака, что, очевидно, и обусловило сильное защелачивание водных вытяжек. Действительно, анализ этих вытяжек показывает, что в них присутствует аммиак. При добавлении 2,5% ингибитора в водной вытяжке содержится 0,04% аммиака, а при добавлении 20% азотсодержащего кремиийорганического соединения содержание аммиака возрастает до 0,165%. При этом в вытяжке из него содержание аммиака достигает 0,513% [81].

В водных вытяжках наблюдается и значительное торможение скорости аиодного растворения стали в широкой области потенциалов (рис. 9.21). Электрод остается в пассивном состоянии вплоть до потенциала 1 В, и для перевода его в пассивное состояние требуются более слабые токи. Такое поведение стали в исследуемых вытяжках можно объяснить адсорбцией на поверхиости электрода ионов аммония, которые уменьшают скорость анодного раствореиия металла в несколько раз. В вытяжке из раствора хлорсуль-

фированного полиэтилена торможение анодного растворения стали не наблюдается.

Дальнейшие исследования показали, что если нанести покрытие из хлорсульфированного полиэтилена, модифицированное азотсодержащим кремнийорганическим соединением, а затем удалить это покрытие, стальной электрод сохраняет более положительный электродный потенциал и относительно меньшую емкость, чем стальной электрод, с которого удалили покрытие, не содержащее кремнийорганического соединения (рис. 9.22).

Таким образом, при взаимодействии хлорсульфированного полиэтилена с азотсодержащими кремнийорганическими соединениями, которые явно обладают ингибирующими свойствами, наряду с отверждением покрытия происходит частичный гидролиз этих соединений с отщеплением аммиака, который образует на металле адсорбционный слой. Одновременно при гидролизе в присутствии влаги воздуха образуются полиорганосилоксаны, способствующие формированию на поверхности металла фазового слоя.

Были определены также защитные свойства ряда новых ингибиторов аминного типа (М-1, ВНХ-40, ИФХАН-110) как в чистом виде, так и при введении их в пленкообразующее на основе хлорсульфированного полиэтилена [82].

В зависимости от концентрации ингибитора были определены pH водных вытяжек, а также потенциал стали и скорость коррозии стали в этих вытяжках. Как видно из рис. 9.23, в водных вытяжках из ингибиторов М-1 и ВНХ-40, pH при изменении концентрации от 0 до 1% возрастает до 8—8,5, а в дальнейшем при повышении концентрации от 1 до 5% наблюдается незна-

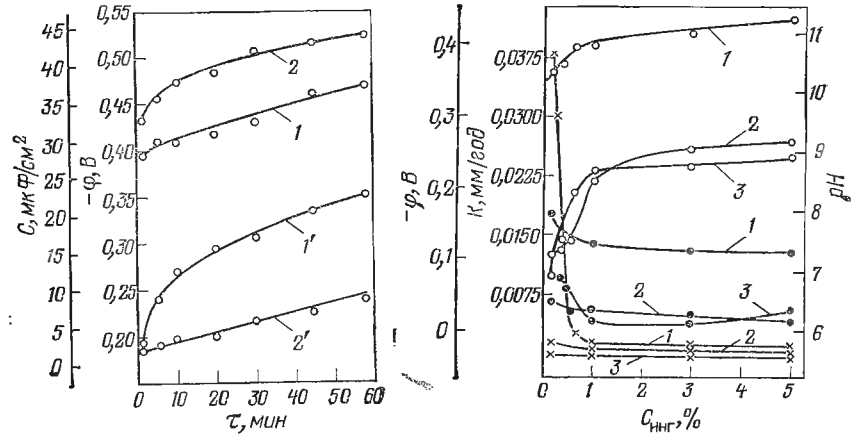


Рис. 9.22. Зависимость емкости C (частота 1000 Гц) и потенциала стальной поверхности φ до и после контакта с покрытием от продолжительности выдержки в 0,1 н. растворе KNO_3 (*1*, *1'*) и 0,1 н. растворе Na_2SO_4 (*2*, *2'*):
1, *2* — потенциал и емкость стали до контакта с покрытием; *1'*, *2'* — потенциал и емкость стали после контакта с покрытием

Рис. 9.23. Зависимость pH, потенциала φ и скорости коррозии K от концентрации ингибиторов $C_{инг}$ в водных вытяжках:
1 — ИФХАН-110; *2* — М-1; *3* — ВНХ-40 (○ — pH; ● — φ; × — K)

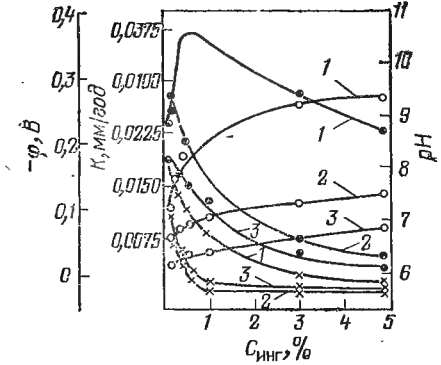


Рис. 9.24. Зависимость pH, потенциала φ и скорости коррозии K от концентрации ингибитора $C_{инг}$ в водной вытяжке из смеси лака ХП-734 с ингибиторами:

1 — ИФХАН-110; *2* — М-1; *3* — ингибитор ВНХ-40 (○ — pH; ● — φ; × — K)

чительное монотонное возрастание значения pH до 9. В водной вытяжке из ингибитора ИФХАН-110 даже при малых концентрациях ингибитора обнаружена резко выраженная щелочность (pH 10,5), а при дальнейшем возрастании концентрации ингибитора от 1 до 5% значение pH повышается до 11,5.

Потенциал стали в водных вытяжках из ингибиторов М-1 и ВНХ-40 даже при малых концентрациях ингибиторов сдвинут в область положительных значений, а при концентрации от 1 до 5% остается стабильным. В водной вытяжке из ингибитора ИФХАН-110 значение потенциала сдвинуто в область отрицательных значений на 200 мВ по сравнению с потенциалом вытяжек из ингибиторов М-1 и ВНХ-40.

Скорость коррозии стали в водных вытяжках из ингибиторов при всех концентрациях ингибиторов М-1 и ВНХ-40 низка. В водной вытяжке из ингибитора ИФХАН-110 скорость коррозии минимальна при концентрации не ниже 1%.

Полученные данные показывают, что водные вытяжки из всех трех ингибиторов обладают довольно высокими пассивирующими свойствами и можно предположить, что в связующих они могут оказаться эффективными.

Для выяснения поведения этих ингибиторов при введении в хлорсульфированный полиэтилен исследовали ингибиторы М-1, ВНХ-40 и ИФХАН-110 в концентрациях от 0,1 до 5% и получали водные вытяжки из этих составов. Результаты испытаний приведены на рис. 9.24. Значение pH при этом воздействии значительно снизилось. Потенциал стали стабилен при концентрации ингибиторов М-1 и ВНХ-40 не менее 3%. Для хлорсульфированного полиэтилена, ингибированного ИФХАН-110, было отмечено резкое возрастание потенциала стали с повышением количества ингибитора до 1%, а при дальнейшем повышении концентрации ингибитора — некоторое снижение потенциала. Скорость коррозии значительно повышается.

На основании полученных данных можно предположить, что ингибиторы М-1 и ВНХ-40, введенные в ХСПЭ в концентрациях не ниже 3%, в нейтральных средах могут оказать защитное действие. Ингибитор ИФХАН-110 эффективен, однако в сочетании со смолой ХСПЭ, по-видимому, не будет способствовать повышению защитных свойств покрытий.

Проверка этих данных в реальных лакокрасочных системах полностью подтвердила наши предположения [82].

Полученные результаты были использованы для создания ингибированных покрытий, обладающих высокими защитными свойствами.

Ингибиторы коррозии позволяют использовать для защиты металлов от коррозии такое дешевое сырье, как кубовые остатки (кислоты состава C_{20} и выше), которые образуются в процессе производства синтетических жирных кислот методом окисления парафина. Кубовые остатки повышают защитные свойства покрытий на основе полимеризационных смол. Кроме того, их можно применять самостоятельно: при нейтрализации и мо-

дифицировании их смесью водо- и маслорастворимых ингибиторов удается получить композиции, которые образуют мягкие пленки с хорошими защитными свойствами. Ингибиторы не только улучшают защитные свойства синтетических жирных кислот, но благодаря химическому взаимодействию с последними способствуют отверждению пленок, придавая им требуемые физико-химические свойства [20].

Электрохимическими исследованиями было установлено (рис. 9.25), что потенциал металла под кубовыми остатками без ингибитора находится в области отрицательных значений. После термо- и светостарения, а также после воздействия минусовых температур (около —40 °С) наблюдается резкое смещение потенциала металла под этими пленками в сторону отрицательных величин, в то время как потенциал металла под ингибированными покрытиями до и после воздействия указанных факторов продолжает оставаться в области положительных значений.

В качестве ингибиторов коррозии для масляно-битумных покрытий были предложены [83] гудроны — многотоннажные отходы масложировых комбинатов. По составу это кубовые остатки дистилляции жирных кислот, выделенных из животных жиров, гидрированных растительных масел и соапстоков (смесь насыщенных и ненасыщенных жирных кислот C_{12}—C_{22}). По данным авторов указанной работы, введение жировых гудронов в битумный лак способствует уплотнению покрытия и повышению его защитных свойств.

Проведенные исследования позволяют сформулировать основные требования к ингибиторам, предназначенным для введения в лакокрасочные покрытия:

1) ингибитор должен защищать металл, на который наносится покрытие в предполагаемых условиях эксплуатации;

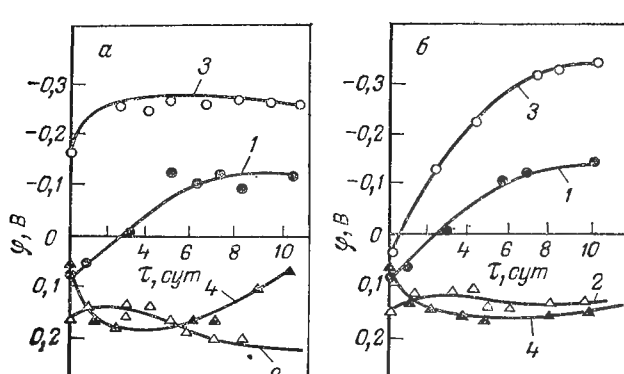


Рис. 9.25. Влияние различных факторов на потенциал стали, покрытой ингибированными и неингибированными составами:

а — 120 ч при —40 °С; *б* — 120 ч при 65 °С;
1, 3 — неингибированный состав соответственно до и после старения; *2, 4* — ингибированный состав соответственно до и после старения

2) ингибитор должен совмещаться с пленкообразующим, не ухудшая при этом физико-химические, механические и технологические свойства лакокрасочного материала и покрытий на его основе;

3) ингибитор не должен терять своих защитных свойств при введении в покрытие; в том случае, когда ингибитор реагирует с пленкообразующим или пигментом, образуя новое соединение, последнее также должно обладать защитным действием по отношению к металлу, на который наносится покрытие.

Глава 10 ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Как было рассмотрено выше, при введении в лакокрасочные покрытия водо- и маслорастворимых ингибиторов защитные свойства этих покрытий резко повышались. Путем правильного подбора ингибиторов можно расширить области применения традиционных лакокрасочных покрытий, используя их как средство консервации.

Защита металлов и металлических изделий в процессе производства, транспортирования в различных климатических условиях и длительного хранения на складах является одной из наиболее трудно решаемых задач в области противокоррозионной защиты. В процессе транспортирования, особенно при использовании морского или речного транспорта, или длительного хранения на складах без навеса металлы и металлические изделия подвергаются воздействию разнообразных факторов — влаги, кислорода, диоксида серы, пыли и др., способствующих развитию коррозионного процесса и выходу из строя машин и приборов. При неправильном хранении и эксплуатации машин, какой бы современной и технически совершенной она ни была, машина может выйти из строя из-за разрушительного действия коррозии намного раньше требуемого срока. Следовательно, защита изделий должна быть обеспечена с момента выхода машины с производственной линии и до поступления ее к потребителю.

Вследствие этого применяется защита металлов и металлических изделий на определенный срок, по истечении которого временное покрытие может быть удалено.

В зависимости от продолжительности временной защиты применяются межоперационная защита и консервация.

Межоперационная защита — это защита от коррозии деталей и узлов на всех стадиях их изготовления (в том числе и перерывах между операциями обработки деталей), при проведении контрольных операций, в процессе сборки и при складском хранении, особенно в складах без навеса.

Консервация — защита от коррозии металлических изделий на определенный срок в период хранения их на складе или при транспортировании в различных климатических условиях.

В настоящее время для временной защиты преимущественно используются консистентные смазки, которые резко ухудшают товарный вид изделий, вынуждают применять дополнительную упаковку, не обеспечивают необходимых сроков защиты; кроме того, расконсервация изделий, покрытых смазками, очень трудоемка.

Ингибированные лакокрасочные покрытия для временной защиты металлов в зависимости от назначения разделяются на две основные группы: неснимающиеся и снимающиеся.

Неснимающиеся ингибированные лакокрасочные покрытия предназначены для защиты металлов и металлических изделий на период монтажа, транспортирования и хранения. При необходимости последующей окраски изделий ингибированные покрытия можно не удалять.

Снимающиеся ингибированные лакокрасочные покрытия предназначены для защиты металлов и металлических изделий, не подлежащих окраске на период монтажа, транспортирования и хранения; после выполнения защитных функций покрытие удаляется [20].

Неснимающиеся ингибированные покрытия. Промышленностью выпускаются неснимающиеся покрытия.

Краска ГФ-750 представляет собой дисперсию пигмента и наполнителя в ингибированном алкидном лаке. Предназначается для защиты металлического проката и металлических конструкций из черных металлов, эксплуатируемых на открытом воздухе, сроком до одного года, а в условиях неотапливаемых складов — в течение трех — пяти лет.

Краска ГФ-570 наносится методом пневматического распыления или с помощью установки безвоздушного распыления (УБР) в один слой толщиной не менее 20 мкм. Перед нанесением в краску добавляют 3% сиккатива НФ-1. До рабочей вязкости 22 с по ВЗ-4 при 18—20 °С краску разбавляют уайт-спиритом. Продолжительность высыхания в естественных условиях 18—24 ч, а при 80—90 °С — до 1 ч.

Краска ГФ-570 РК быстросохнущая представляет собой смесь ингибированной краски ГФ-570 с нитролаком НЦ-083. Предназначается для защиты металлических конструкций в тех же условиях, что и краска ГФ-570, но может обеспечивать более надежную защиту. Смешение компонентов производится непосредственно перед окраской (на 1 ч. нитролака берут 2 ч. краски ГФ-570).

Краска ГФ-570 РК наносится распылением в два слоя. До рабочей вязкости 22 с по ВЗ-4 при 18—20 °С краску разбавляют растворителями № 646, 648 или 649. Продолжительность сушки каждого слоя при 15—20 °С составляет 30—45 мин, время полного высыхания не более 1 ч.

Эмаль МС-1181 быстросохнущая однокомпонентная представляет собой дисперсию пигментов и наполнителя в ингибированном алкидно-стирольном лаке. Предназначается для защиты металлических изделий в тех же условиях, что и краски ГФ-570 и ГФ-570 РК.

Эмаль МС-1181 наносят пневматическим распылением в один или два слоя. Перед нанесением в краску добавляют 3% сиккатива НФ-1. До рабочей вязкости по ВЗ-4 при 18—20 °С эмаль разбавляется смесью уайт-спирита и ксилола в соотношении 4 : 1. Продолжительность высыхания в естественных условиях не более 2—3 ч, а при 80—90 °С — 15—20 мин.

Одним из главных преимуществ всех указанных выше ингибированных покрытий является то, что их пленки не влияют на прочность сварного шва, следовательно, металл сразу же после очистки от окалины можно покрыть ингибированной краской, а впоследствии сваривать, не удаляя пленки.

При транспортировании металлического проката и хранении его на складах он подвергается коррозии. Очистка поверхности проката от продуктов коррозии перед его окраской производится на заводах потребителя. Эта операция длительна и дорогостояща. При использовании неснимающихся ингибированных лакокрасочных покрытий с добавкой 3% алюминиевой пудры окраску проката можно производить непосредственно на металлургических заводах и поставлять потребителю в окрашенном виде. Ингибированные лакокрасочные покрытия ГФ-570 РК или МС-1181 в дальнейшем могут служить грунтовкой при окончательной окраске у потребителя.

Авторы работы [84] предложили в качестве временного неснимающегося покрытия для изделий энергомашиностроения ингибированный битумный лак БТ-577. В качестве ингибиторов были выбраны гудроны масложирового производства, представляющие собой смесь насыщенных и ненасыщенных жирных кислот фракции C_{16}—C_{18}. Введение ингибитора позволяет заменить двухслойное покрытие на однослойное с идентичными антикоррозионными свойствами. Гудроны помимо ингибирующего действия являются также заменителями в рецептуре битумного лака дефицитного растительного масла. Организовано серийное производство ингибированного безмасляного битумного лака.

Снимающиеся ингибированные покрытия разделяются на смывающиеся покрытия, которые после выполнения защитных функций удаляются растворителями, и съемные покрытия, которые легко удаляются в виде сплошной пленки.

Промышленностью выпускаются следующие смывающиеся покрытия.

Состав ИС-1 состоит из продуктов, содержащих нейтрализованные синтетические жирные кислоты, модифицированные смесью водо- и маслорастворимых ингибиторов. Предназначает-

ся для защиты стальных изделий и изделий из цветных металлов (кроме меди и ее сплавов) от коррозии на период транспортирования в таре и хранения в неотапливаемых складах сроком до двух лет.

Состав наносится кистью (при выпускной вязкости) или пневматическим нанесением при рабочей вязкости 55 с по ВЗ-4. До рабочей вязкости состав ИС-1 разбавляют уайт-спиритом. Продолжительность сушки состава в естественных условиях 2—3 ч, после чего изделия можно упаковывать в ящики, не обертывая в парафинированную бумагу, как это делается при применении консистентных смазок.

Состав ИС-1 не стекает с поверхности изделий при температуре до 40 °С и хорошо защищает металлы в условиях повышенной влажности.

Удаление состава с поверхности изделий производится при температуре не ниже 15 °С уайт-спиритом, бензином или горячим водным раствором, содержащим 2,5 г кальцинированной соды, 1 г хромпика и 2 г ПАВ на 1 л воды.

Состав ИСМ-3 представляет собой смесь алкидно-стирольного лака с дибутилфталатом и маслорастворимым ингибитором. Предназначается для защиты от коррозии металлических изделий из черных и цветных металлов на период транспортирования и хранения в условиях неотапливаемых складов. Состав поставляется в виде двух компонентов: полуфабриката и ингибитора. Смешение компонентов в соотношении 9 : 1 производится у потребителя. В состав ИСМ-3 перед нанесением вводится сиккатив НФ-1 в количестве 3% от массы неразбавленного состава. Приготовленная смесь может храниться в течение 20—30 сут.

Состав ИСМ-3 наносится пневматическим распылением, кистью или окунанием. До рабочей вязкости разбавляется ксилолом. Продолжительность высыхания состава в естественных условиях — 1 ч.

Состав ИСМ-3 образует на изделии блестящую золотистую пленку, придающую изделию красивый товарный вид. Покрытие не стекает с поверхности при повышенной температуре и хорошо защищает металл в условиях повышенной влажности. Пленка часто удаляется при эксплуатации изделия (например, рабочих валов); в случае необходимости ее можно смыть ацетоном [20].

Проведенные авторами исследования по обработке ингибиторами коррозии пигментов и наполнителей показали, что защитные свойства их также резко повышаются. Это позволило разработать новые химически стойкие ингибированные составы ХС-500 и ХП-700 на основе полимеризационных смол и ингибированных наполнителей. В настоящее время производство их осваивается промышленностью.

Покрытия составами ХП-700 и ХС-500 быстро высыхают на воздухе. Двух- или трехслойные пленки надежно защищают оборудование и металлоконструкции в условиях промышленной атмосферы с повышенным содержанием сернистого газа и оксидов азота. Эти пленки могут быть удалены ацетоном или обычными смывками [82].

Новыми смывающими средствами временной противокоррозионной защиты являются так называемые ПИНСы — пленкообразующие ингибированные нефтяные составы [85]. Изготовляются они на основе высокомолекулярных пленкообразующих нефтепродуктов с добавками ингибиторов коррозии и растворителей. После испарения растворителя на металле остается сформировавшаяся пленка продукта.

В отличие от неснимаемых лакокрасочных материалов ПИНСы — активные ингибированные материалы, которые могут использоваться для защиты не только неокрашенных наружных поверхностей, но и сложных металлических изделий с различными узлами трения, а также для консервации влажных и мокрых поверхностей, скрытых внутренних профилей, где применение лакокрасочных покрытий вообще невозможно.

ПИНСы наиболее целесообразно использовать для временной (периодически возобновляемой) защиты кузовов, днищ, крыльев, наружной поверхности двигателей легковых и грузовых машин, сельскохозяйственной техники и других изделий.

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы можно классифицировать по областям применения и способам нанесения.

По способу нанесения различают четыре вида ПИНСов: нанесение из горючих органических растворителей, из негорючих хлор- или фторорганических растворителей; в виде коллоидных водных растворов или эмульсий; в виде аэрозолей.

По областям применения ПИНС делят на пять групп: Д-1, Д-2, МЛ-1, МЛ-2, «З».

Группа Д-1. Продукты этой группы предназначены для длительной консервации металлоизделий, хранящихся на открытых площадках, для защиты стационарных крупногабаритных металлоконструкций, сельскохозяйственной техники, трубопроводов и других изделий.

В качестве основных загустителей в продуктах группы Д-1 используют битумно-каучуковые, битумно-полимерно-восковые, полимерные или полимерно-восковые композиции с включением наполнителей (бентонит, силикагель, технический углерод, микрокальцит и пр.), маслорастворимых ингибиторов коррозии и органических растворителей.

Продукты группы Д-1 образуют на металле блестящие или полутвердые пленки (толщиной до 500 мкм), обладающие высокими защитными свойствами и хорошей абразиво- и атмосферостойкостью.

К группе Д-1 относятся продукты НГ-216А и НГ-222А.

Группа Д-2. Продукты этой группы имеют более широкую область применения, чем составы группы Д-1. Их широко используют при хранении и транспортировании практически всех видов металлоизделий. Продукты этой группы образуют на металле более тонкие пленки, чем продукты группы Д-1. Продукты этой группы часто отличаются от продуктов группы Д-1 только содержанием растворителей (например, продукты НГ-216А и НГ-222А группы Д-1 и соответственно продукты НГ-216Б и НГ-222Б группы Д-2). Продукты группы Д-2 могут содержать самые разнообразные композиции загустителей, наполнителей, ингибиторов коррозии и растворителей.

Группа МЛ-1. Продукты этой группы характеризуются высокой проникающей и пропитывающей способностью. Они предназначены для защиты скрытых и труднодоступных внутренних поверхностей деталей легковых автомобилей. Помимо защиты легковых автомобилей составы группы МЛ-1 применяют для защиты скрытых поверхностей грузовых автомобилей, автобусов, железнодорожных вагонов и сельскохозяйственной техники.

В состав этих продуктов, как правило, входят сложные петролатумные композиции с большим содержанием маслорастворимых ингибиторов коррозии, ПАВ и углеводородных растворителей. Продукты этой группы образуют на металле эластичные, восковые или мазеобразные мягкие пленки. Основным представителем группы МЛ-1 является продукт мовиль.

Группа МЛ-2. Продукты этой группы имеют то же назначение, что и составы группы МЛ-1, но отличаются от последних более высокой температурой каплепадения и повышенной тиксотропностью. К этой группе относятся составы НГМ-МЛ и мольвин.

Группа «З». Продукты этой группы предназначены для защиты деталей при межоперационном хранении. На металле образуют мягкие или консистентные пленки. В состав продуктов входят пластичные смазки, минеральные и синтетические масла, мыльные или мыльно-полимерно-восковые загустители, маслорастворимые ингибиторы. Большое распространение получили составы НГ-224 и НМЗ-6, наносимые из водных сред или из аэрозольных упаковок.

Новым прогрессивным методом защиты металлических изделий, применение которого в народном хозяйстве постоянно возрастает, является нанесение съемных лакокрасочных покрытий.

Съемные ингибированные лакокрасочные покрытия могут быть подразделены на две группы:

1) на основе пленкообразующих веществ, растворимых в органических растворителях и на основе плавких пленкообразующих материалов, наносимых из расплавов;

2) на основе водных латексов.

Неокрашенные металлические изделия и оборудование при транспортировании и хранении часто подвергаются воздействию промышленной атмосферы, в которой содержатся диоксид серы, оксиды азота, и других факторов. В этом случае для защиты изделий целесообразно применение съемных покрытий первой группы на основе химически стойких полимеризационных смол [20].

Промышленностью выпускается ряд съемных химически стойких покрытий.

Состав ХВ-036 представляет собой раствор поливинилхлоридной смолы ПСХ-ЛС в смеси органических растворителей с добавкой пигментов и пластификаторов. Состав ХВ-036 предназначается для защиты металлических поверхностей при складском хранении.

Состав ХВ-036 наносится пневматическим распылением. До рабочей вязкости 15—17 с по ВЗ-4 при 20 °С разбавляется растворителем Р-5. Состав наносится в шесть—восемь слоев, продолжительность высыхания каждого слоя 1 ч.

Лак ХС-567б представляет собой раствор сополимера винилхлорида и винилацетата А-15 в смеси органических растворителей с добавкой пластификаторов. Лак ХС-567б предназначен для защиты неокрашенных металлических поверхностей на период монтажных и сборочных работ.

Лак ХС-567б наносят на поверхность методом пневматического распыления, кистью или окунанием. Рабочая вязкость для краскораспылителя 25—30 с по ВЗ-4 при 20 °С. Продолжительность высыхания одного слоя не более 2 ч.

Покрытие ЛСП состоит из эмали ХВ-114 и присадки акор. Покрытие ЛСП предназначается для защиты черных металлов на период транспортирования и хранения. Наносится пневматическим распылением или кистью. Толщина покрытия должна быть не менее 200—300 мкм. До рабочей вязкости 18—20 с (при нанесении краскораспылителем) и 90 с (при нанесе-

нии кистью) состав разбавляют растворителями Р-4 или Р-5. Продолжительность высыхания однослойного покрытия — 20 мин при 18—23 °С.

Следует отметить, что все эти материалы обеспечивают защиту металла при толщине покрытия 200—300 мкм, что достигается при многократном нанесении с промежуточной сушкой.

Были разработаны [86] съемные покрытия, обеспечивающие надежную и длительную защиту металлов при однослойном покрытии толщиной до 100 мкм или трехслойном покрытии толщиной 50—60 мкм.

Лак ХС-596 на основе сополимера винилхлорида и винилиденхлорида, модифицированного водо- и маслорастворимыми ингибиторами. Предназначается для временной защиты черных и цветных металлов при хранении в неотапливаемых складах и при транспортировании в ящиках со сроком службы от одного до трех лет.

Лак наносится пневматическим распылением при рабочей вязкости 130—150 с по ВЗ-4 в один слой многократным напылением. Толщина пленки при этом должна быть не менее 80 мкм. Продолжительность высыхания не более 40 мин. До рабочей вязкости лак ХС-596 разбавляется ксилолом.

Состав ФП-6 представляет собой суспензию пигментов в растворе полимера в органических растворителях с добавкой маслорастворимого ингибитора коррозии. Предназначается для защиты изделий сложной конфигурации из черных и цветных металлов на период транспортирования и длительного хранения на открытом воздухе (до трех лет), в условиях неотапливаемых складов — до 10 лет.

Состав ФП-6 наносится на поверхность изделий пневмораспылением (при рабочей вязкости 16—18 с по ВЗ-4, разбавитель — бутилацетат), кистью и окунанием (рабочая вязкость — выпускная). Состав наносят в три слоя, продолжительность сушки каждого слоя 7—10 мин. Общая толщина покрытия 50—60 мкм.

Состав ХП-1 представляет собой суспензию пигментов в растворе хлорсодержащего полимера с добавкой антиадгезивов и ингибиторов коррозии. Состав предназначается для временной защиты черных и цветных металлов при транспортировании и хранении на открытом воздухе сроком до 5 лет, а в неотапливаемом складе — до 10 лет. Его можно наносить пневмораспылением и кистью в три-четыре слоя. Общая толщина покрытия должна составлять 60—70 мкм. Продолжительность высыхания каждого слоя 5—8 мин.

Состав ХП-1 приготавливают перед нанесением смешением полуфабриката ХП-1 с раствором отвердителя. До рабочей вязкости 18—20 с по ВЗ-4 состав разбавляют ксилолом.

Покрытие ХП-1 обладает хорошими механическими свойствами: прочность при разрыве — более 8 МПа, относительное удлинение — свыше 1000%. После термостарения при 60 °С меха-

нические свойства пленок практически не изменяются. Покрытие составом ХП-1 стойко к действию кислот и щелочей и может служить также для временной защиты металлических изделий в условиях воздействия агрессивных сред.

В настоящее время в современных конструкциях находят широкое применение крупногабаритные изделия и детали сложной конфигурации. Обработка их механическим путем крайне затруднена, требует специализированного оборудования, а в некоторых случаях вообще невозможна. Это обусловило необходимость разработки новых технологических процессов и средств, позволяющих значительно облегчить обработку и снизить трудоемкость изготовления деталей. Процесс глубокого травления (химическое фрезерование) по сравнению с механическим фрезерованием является более универсальным способом обработки металлов, так как позволяет получать детали любой сложной конфигурации, обеспечивает значительную экономию времени и средств при обработке сложнопрофилированных деталей и не требует использования высококвалифицированной рабочей силы.

Весьма важной и труднорешаемой задачей при проведении этого процесса является защита мест, не подлежащих травлению. Учитывая, что в качестве среды применяются смеси кислот или щелочей различной концентрации при 70—80 °С, к полимерным покрытиям, применяемым для защиты мест, не подлежащих травлению, предъявляется ряд требований: они должны отличаться высокой химической стойкостью, легко удаляться, не пропускать электролит к поверхности раздела металл — электролит по торцам по мере стравливания металла и т. д. Сочетать в одном покрытии такие диаметрально противоположные свойства трудно. В настоящее время для этой цели используется многослойная система химически стойких лакокрасочных покрытий следующего состава: грунтовка ХВ-062 — один слой, эмаль КЧ-767 — два слоя, лак ХВ-782 — шесть слоев. Продолжительность сушки каждого слоя покрытия — 1 ч при 80 °С.

Процесс нанесения такого многослойного покрытия (восемь-девять слоев), при котором требуется длительная сушка каждого слоя при высокой температуре, трудоемок, и к тому же он не исключает растравливания металла в месте, не подлежащем травлению.

В результате испытания в производственных условиях было установлено, что покрытие состава ХП-1 стойко в щелочных ваннах, применяемых при химическом фрезеровании алюминиевых сплавов типа Д-16, В-93, а также в кислотной ванне химического фрезерования стали типа ВНС-2.

Покрытие наносилось в четыре-пять слоев, продолжительность сушки каждого слоя на воздухе составляла всего 10 мин. Общая толщина покрытия 40—80 мкм. После удаления покрытия протравливания металла не наблюдалось [20].

Состав ХП-1 рекомендуется также для изолирования наружных (доступных для нанесения состава и снятия пленки)

поверхностей металлических деталей от покрытия при химическом никелировании и хромировании [87].

Разработаны [88—91] съемные ингибированные покрытия, предназначенные для длительной защиты в неотапливаемых складах и под навесом различных деталей. Эти составы наносятся как из расплава, так и с помощью растворителей.

Состав ЗИПУ представляет собой раствор этилцеллюлозы, модифицированный ингибиторами и пластификаторами. Наносится из расплава при 180—190 °С окунанием или кистью. Толщина пленки 1300 мкм. Состав ЗИПУ может наноситься из раствора (растворитель № 646) в два слоя окунанием, наливом или пневматическим распылением. Толщина пленки 300 мкм. Состав ЗИПУ обеспечивает длительную защиту изделий из черных и цветных металлов.

Состав АБЦУ представляет собой раствор ацетобутирата целлюлозы, модифицированный пластификаторами и ингибиторами. Наносится из раствора (растворитель спиртотолуольная смесь) в два слоя окунанием или пневматическим распылением. Толщина пленки 120 мкм. Обеспечивает защиту черных и цветных металлов.

Состав АЦЗК представляет собой раствор ацетата целлюлозы, модифицированный ингибиторами и пластификаторами. Наносится из раствора (растворитель ацетон) в два слоя. Толщина пленки 500 мкм.

Состав АЦЗК может также наноситься из расплава при 190—200 °С. Толщина пленки до 2000 мкм. Обеспечивает защиту стали и меди.

Состав ПВБ представляет собой раствор поливинилбутираля с ингибиторами. Наносится из раствора (растворитель ацетон) в два слоя. Толщина пленки 170 мкм. Предназначается для защиты стали и меди.

Композиция плезар — раствор поливинилбутиральной смолы в органическом растворителе с добавкой пластификаторов, маслорастворимых ингибиторов и наполнителей [92]. Наносится окунанием, кистью, пневматическим распылением. До абочей вязкости разбавляется растворителем Р-4. Толщина покрытия может быть от 20 до 300 мкм в зависимости от срока и вида консервации. Покрытие легкоснимаемое.

Разработаны три марки покрытия плезар: для консервации изделий при хранении на открытом воздухе в жестких климатических условиях со сроком защиты до 3—4 лет (плезар-1) и для межоперационной консервации при хранении в неотапливаемых складских помещениях со сроком защиты 1—5 лет (плезар-2 и плезар-3).

Ко второй группе съемных ингибированных покрытий относятся защитные покрытия, получаемые из водных дисперсий или эмульсий полимеров, которые, как правило, являются более девыми, чем покрытия из растворов в органических растворителях. Сами водные составы менее токсичны, так как не содер-

жат летучих растворителей и безопасны в пожарном отношении. Однако использование воды в качестве дисперсионной среды обусловливает необходимость введения в состав защитных покрытий ингибиторов коррозии, так как большинство водных составов, если в них не вводить ингибиторы, стимулирует коррозию металлов уже в процессе пленкообразования.

В качестве пленкообразующих материалов в водных составах применяют сополимеры акриловой кислоты и ее производные, бутадиен-стирольные латексы, водные дисперсии модифицированного поливинилацетата и др.

Выпускаются следующие водоразбавляемые ингибированные материалы.

Состав АК-535 представляет собой акриловый латекс, модифицированный поверхностно-активными веществами, ингибитором коррозии и минеральным маслом [20].

Предназначается для защиты металлических изделий из цветных и черных металлов при межоперационном хранении в закрытом помещении в течение 1 года (особенно при проведении монтажных работ). Он представляет собой тиксотропную систему, структура которой при перемешивании разрушается, поэтому густой на вид состав после перемешивания легко наносится пневмораспылением, позволяя получить при нанесении в один слой пленку толщиной до 100 мкм. Состав наносят в два-три слоя в зависимости от условий последующего хранения изделий и качества подготовки его поверхности. Несмотря на то что состав АК-535 водоразбавляем, его можно хранить в обычной металлической таре, благодаря введенным в него ингибиторам.

Состав ИС-ВА изготавливается на основе водной дисперсии модифицированного поливинилацетата и предназначается для межоперационной защиты и хранения изделий из черных и цветных металлов в закрытом помещении в течение 1 года [93].

Он может быть использован также для защиты силикатного и органического стекла, резины и большинства лакокрасочных покрытий, за исключением нитратцеллюлозных, от загрязнений, легких механических повреждений и от попадания лакокрасочных материалов при окрасочных работах.

Состав ИС-ВА может применяться вместо состава АК-535; преимуществом его является отсутствие специфического запаха, характерного для акриловых мономеров. Состав широко опробован в радио- и электронной промышленности для защиты токопроводящих элементов печатных плат от окисления, а также от попадания влагозащитных материалов, например лака УР-231.

Состав ИС-ВА не содержит органических растворителей и в случае необходимости может разбавляться водопроводной водой; он обладает тиксотропными свойствами, поэтому может наноситься на вертикальные поверхности слоем до 100 мкм. Его

Таблица 10.1. **Ингибированные полимерные покрытия для временной и межоперационной защиты изделий в различных условиях**

Средство защиты	Защищаемые металлы и сплавы	Метод нанесения покрытия	Толщина покрытия, мкм	Условия и сроки защиты
		Неснимающиеся покрытия		
Краска ГФ-570 РК	Черные металлы	Пневматическое распыление или кистью	35—45	На открытом воздухе — до 1 года, в неотапливаемых складах — 5—6 лет
Эмаль МС-1181	То же	То же	30—40	То же
		Снимающиеся покрытия		
I. Смывающиеся покрытия				
Состав ИС-1	Черные и цветные металлы	»	30—40	В неотапливаемых складах — 2—3 года
Состав ИСМ-3	Черные и цветные металлы	Пневматическое распыление, окунание или кистью	20—30	В неотапливаемых складах — 3—5 лет
II. Съемные покрытия				
Состав ФП-6	Черные и цветные металлы (кроме цинка и латуни)	Пневматическое распыление	60—70	На открытом воздухе — до 2 лет, в неотапливаемых складах — 8—10 лет
Состав ХП-1	Сталь и цветные металлы (кроме цинка, латуни и магниевых сплавов)	Пневматическое распыление и кистью	60—70	На открытом воздухе — до 3 лет, в неотапливаемых складах — 10 лет
Лак ХС-596	Черные и цветные металлы	Пневматическое распыление	80—100	В неотапливаемых складах — 2—3 года
Состав ХВ-036	Черные и цветные металлы	Пневматическое распыление	120—150	В неотапливаемых складах — 2—3 года

Продолжение табл. 10.1

Средство защиты	Защищаемые металлы и сплавы	Метод нанесения покрытия	Толщина покрытия, мкм	Условия и сроки защиты
Состав ХС-567-6	То же	Пневматическое распыление, окунание или кистью	200—300	Межоперационная защита металла
Состав ЛСП	»	То же	200—300	На открытом воздухе — до 2 лет, в неотапливаемых складах — 8—10 лет
Состав АК-535	»	Пневматическое распыление или кистью	100—120	Межоперационная защита
Состав ЗИПУ	Сталь, чугун, медь и ее сплавы, цинк, никель	Окунанием	1300	На складе в ящиках — до 20 лет (в различных климатических условиях)
	То же	Пневматическое распыление	300	На складе в ящиках — до 10 лет в различных условиях
Состав АБЦУ	»	То же	120	То же
Состав АЦЗК	Сталь, медь	Окунание	2000	На складе в ящиках — до 8 лет в различных условиях
	То же	Пневматическое распыление, окунание, кистью	500	На складе в ящиках — до 3 лет в различных условиях
Состав ПВБ	»	То же	170	На складе в ящиках — до 5 лет в различных условиях
Состав «Плезар-1»	Черные и цветные металлы	Пневматическое распыление, окунание, кистью	От 20 до 300 (в зависимости от срока консервации)	На открытом воздухе — до 3—4 лет
Состав «Плезар-2»	То же	То же	То же	В неотапливаемых складах — до 5 лет

наносят в два слоя методом пневматического распыления или кистью. Толщина пленки 130—150 мкм.

Состав АК-535П предназначен для временной защиты от загрязнений и механических повреждений неметаллических поверхностей: резины, павинола, окрашенных поверхностей (за исключением нитролаковых покрытий) на период монтажа. По свойствам и методам применения состава АК-535П аналогичен составу АК-535 [20].

Состав ИС-КЧ-51 представляет собой бутадиен-стирольный латекс, модифицированный поверхностно-активными веществами и антиадгезивами. Применяется для временной защиты от загрязнений и механическкх повреждений различных неметаллических поверхностей сроком до трех месяцев на период монтажа. Наносится пневмораспылением и кистью в два слоя при рабочей вязкости 20—25 с; общая толщина покрытия должна быть не менее 120 мкм. Продолжительность сушки каждого слоя при 20 ± 2 °С — не более 45 мин. В отличие от состава АК-535П состав ИС-КЧ-51 можно наносить практически на все окрашенные поверхности, в том числе на покрытия белого цвета.

В табл. 10.1 приведены данные об ингибированных полимерных покрытиях для временной и межоперационной защиты изделий в различных условиях.

Библиографический список

1. *Акимов Г. В.* Теория и методы исследования коррозии металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.: ил.
2. *Колотыркин Я. М.*//Защита металлов. 1975. Т. 11. № 6. С. 131—144.
3. *Розенфельд И. Л.* Атмосферная коррозия металлов. М.: Наука, 1960. 371 с.: ил.
4. *Томашов Н. Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.: ил.
5. *Колотыркин Я. М.*//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1971. Т. 16. № 1. С. 13—16.
6. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.: ил.
7. *Розенфельд И. Л., Жигалова К. А.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия. 1966. 347 с.: ил.
8. *Михайловский Ю. Н.*//Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНИТИ, 1974. Т. 3. С. 153—205.
9. *Фрейман Л. И. и др.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите/Л. И. Фрейман, В. А. Марков, И. Е. Брыксин. Л.: Химия, 1972. 232 с.: ил.
10. *Розенфельд И. Л., Персианцева В. П.* Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 377 с.: ил.
11. *Михайловский Ю. Н., Стрекалов П. В., Баландина Г. С.*//Защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 248—252.
12. *Михайловский Ю. Н., Соколов Н. А.*//Защита металлов. 1985. Т. 21. № 2. С. 20—23.
13. *Михайловский Ю. Н., Санько А. П.*//Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 432—437.

14. *Mikhailovski J. N., Strekalov P. V.*//Atmospheric Corrosion/Ed. by W. W. Arlon. U.S. 1982. P. 923—942.
15. *Southwell C. R., Bultman J. D.*//Ibid., P. 943—967.
16. *Sedriks A. J.*//Intern. Med. Rev. 1982. V. 27. N 6. P. 321—353.
17. Морская коррозия: Справочник: Сокращ. пер. с англ./Под ред. И. А. Степанова. М.: Металлургия, 1983. 512 с.: ил.
18. *Колотыркин Я. М.*//Защита металлов. 1980. Т. 16. № 6. С. 660—673.
19. *Саакиян Л. С., Ефремов А. П.* Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1982. 231 с.: ил.
20. *Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И.* Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.: ил.
21. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие/Под ред. М. М. Гольдберга. М.: Химия, 1978. 510 с.
22. *Лившиц М. Л., Пшиялковский Б. И.* Лакокрасочные материалы. М.: Химия, 1982. 359 с.: ил.
23. *Сорокин М. Ф. и др.* Химия и технология пленкообразующих веществ/ /М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. М.: Химия, 1981. 448 с.: ил.
24. *Wiemand H., Osterag W.*//Farbe u. Lack. 1982. Bd. 88. N 3. S. 183—187.
25. *Ruf J.*//Verfkroniek. 1972. V. 45. N 11. P. 317—327.
26. *Clay H. F., Cox J. H.*//J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1973. V. 56. P. 13—16.
27. *Ruf J.*//Korrosion Schutz durch Lacke+Pigmente. Stuttgart — Berlin: W.A. Colomb, 1972. 328 S.
28. *Беленький Е. Ф., Рискин И. В.* Химия и технология пигментов. 4-е изд. Л.: Химия, 1974. 656 с.: ил.
29. *Рейбман А. И.* Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1982. 320 с.: ил.
30. *Финкельштейн М. И.* Промышленное применение эпоксидных лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1983. 120 с.: ил.
31. *Обносов В. В., Гусакова Д. Я., Мороховец Т. Е., Рашидов Н. М.*//Новые защитно-декоративные лакокрасочные материалы и покрытия. Л.: ЛДНТП, 1981. С. 54—57.
32. *Гусакова Д. Я., Мороховец Т. Е., Решетников Л. З. и др.*//Лакокрас. материалы и их примен., 1983. № 6. С. 72.
33. *Ницберг Л. В.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1980. № 6. С. 5—8.
34. *Крылова И. А. и др.* Окраска электроосаждением/И. А. Крылова, Н. Д. Коган, В. Н. Ратников. М.: Химия, 1982. 247 с.: ил.
35. *Крылова И. А., Веденов Г. Н.*//Оборудование, аппаратура, приборы и методы исследования в противокоррозионной технике: Тез. докл. Батуми, 1982. С. 162—163.
36. *Кракович Г. А., Овчинников И. В.*//Окраска деталей порошковыми лакокрасочными материалами. Л.: ЛДНТП, 1980. С. 28—30.
37. *Яковлев А. Д., Шангин Ю. А., Ильиных А. Ь.*//Новые защитно-декоративные лакокрасочные материалы и покрытия. Л.: ЛДНТП, 1981. С. 32—36.
38. *Протасов В. Н., Исхаков А. Р.*//Машины и нефтяное оборудование: Реф. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1980. Вып. 4. С. 17—20.
39. *Курганова Т. И., Исхакова А. Р., Яковлев Д. А. и др.*//Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности: Реф. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1981. Вып. 8. С. 16—17.
40. *Агранат Б. Л., Бондарчук Л. В., Каплан М. Г. и др.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1981. № 3. С. 53—54.
41. *Никифорова Л. Ф., Царева В. М., Славянинова Е. Л. и др.*//Обмен опытом в радиопромышленности. 1980. № 8. С. 11—12.
42. *Гершликович И. Л., Ермилов С. П., Яковлев А. Д. и др.*//Эпоксидные олигомеры и лакокрасочные материалы на их основе: Тез. докл. Всесоюз. совещ. (Котовск). Черкассы: НИИТЭХИМ, 1980. С. 49.
43. *Сергеева Н. Н.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1981. № 3. С. 23.
44. Metalloberflache. 1981. Ed. 35. N 4. S. 137.
45. Oberfläche — Surface. 1981. Bd. 22. N 5. P. 152.
46. *Schlager S., Strouhal R.*//Industriel-Lackbetrieb. 1981. Bd. 49. N 1. S. 5—8.
47. *Eckner C.*//Bander — Bleche — Rohre. 1981. Bd. 22. N 5. S. 111—113.

48. *Harris J. F.*//Product Finishing. 1981. V. 34. N 8. P. 42—43.
49. *Карякина М. И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов. М.: Химия. 1977. 339 с.: ил.
50. *Лащевская Э. Д., Рубинштейн Ф. И., Пономарева Н. А.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1980. № 5. С. 37—39.
51. *Розенфельд И. Л., Жигалова К. А., Бурьяненко В. Н.*//Новые методы исследования коррозии металлов. М.: Наука, 1973. С. 109—116.
52. *Фокин М. Н., Емельянов Ю. В., Строчкова Е. М. и др.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1980. № 1. С. 33—34.
53. *Шварцман И. С., Андрющенко Е. А., Елисаветская И. В.*//Лакокрас. материалы и их примен., 1983. № 6. С. 28, 29.
54. *Андрющенко Е. А., Новожилов Б. К., Шварцман И. С.*//Защита металлов. 1985. Т. 21. № 1. С. 131—132.
55. *Яковлев А. Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1981. 352 с.: ил.
56. *Mayne J. E. O., Scantlebury J. D.*//Brit. Polymer J. 1971. V. 3. N 9. P. 237—239; 1970. V. 2. N 9. P. 240—242; *Kinsella E. M., Mayne J. E. O., Scantlebury J. D.*//Brit. Polymer J. 1971. V. 3. N. 1. P. 41—43.
57. *Hladky H., Callow L. M., Dowson J. K.*//Brit. Corros. J. 1980. V. 15. N 1. P. 20—25.
58. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: Справочник/Под ред. М. М. Гольдберга. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1974. 576 с.: ил.
59. *Розенфельд И. Л., Персианцева В. П., Хамидулин А. И.*//Защита металлов. 1970. Т. 6. № 5. С. 582—584.
60. *Спицын В. И., Михайловский Ю. Н.*//ДАН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1184—1187.
61. *Михайловский Ю. Н., Попова В. М., Соколова Т. И.*//Защита металлов. 1983. Т. 19. № 5. С. 707—716.
62. *Гришина Л. Л., Абизяева З. И., Галкина В. И., Орлов В. А.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1977. № 2. С. 32—33.
63. *Боровский Б. И., Афанасьев Г. Ф.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1978. № 6. С. 24—26.
64. *Калаус Э. Э., Артамонова О. М.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1979. № 5. С. 61.
65. Galvano-Organo. 1977. N 474. P. 267—268.
66. Defazet. 1978. V. 32. N 3. P. 125.
67. Farbe u. Lack 1979. Bd. 85. N 8. P. 708.
68. Farbe u. Lack. 1978. Bd. 84. N 7. S. 552.
69. *Ермилов П. И.* Диспергирование пигментов. М.: Химия, 1971. 300 с.: ил.
70. *Казин А. Д. и др.* Промышленное применение алкидных лакокрасочных материалов/А. Д. Казин, И. П. Лебит, М. И. Пучкова. М.: Химия, 1970. 127 с.: ил.
71. *Кадек В. М., Кукурс О. К., Пурин Б. А.*//Защита металлов от коррозии. Рига, Авоте, 1981. 173 с.: ил.
72. *Фрост А. М., Колосенцева И. А.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1978. № 4. С. 77.
73. *Елисаветский А. М., Погребная Р. И., Емельянова Л. К., Дубинина Л. В.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1985. № 3. С. 22—25.
74. Рекомендации по применению преобразователей (модификаторов) ржавчины при защите металлических поверхностей комплексными лакокрасочными покрытиями/А. М. Елисаветский, Р. И. Погребная, О. К. Кукурс, Г. А. Миронова. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1985. 48 с.
75. Corros. Sci. 1978. V. 18. N 4. P. 351—361.
76. Pigm. Resin. Techn. 1979. V. 8. N. 5. P. 5.
77. Pigm. Resin. Techn. 1979. V. 8. N 6. P. 8—12.
78. Coating in Canada. 1979. V. 52. N 10. P. 17.
79. Farbe u. Lack. 1978. Bd. 84. N 12. S. 102.
80. *Рубинштейн Ф. И., Золотова С. А.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1981. № 1. С. 50—51.

81. *Рубинштейн Ф. И., Васильева Л. М.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1982. № 6. С. 30—32.
82. *Рубинштейн Ф. И., Яковлев Д. А.* Коррозия и защита окружающей среды. Экспресс-информ. 1986. № 2. С. 10—13.
83. *Мислер Ж. В., Звездина Е. А., Зеленко В. В.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1980. № 4. С. 10—12.
84. *Нагина А. Я., Мислер Ж. В., Звездина Е. А.*//Пути повышения качества и надежности лакокрасочных покрытий. М.: МДНТП, 1981. С. 17—18.
85. *Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н.* Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М.: Химия. 1984. 248 с.: ил.
86. *Рубинштейн Ф. И.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1985. № 2. С. 53—55.
87. *Рубинштейн Ф. И., Крамер Б. М., Васильева Л. М.*//Твердые износостойкие гальванические и химические покрытия: Материалы семинара. М.: МДНТП, 1984. С. 133—136.
88. *Жильцов В. Е., Земскова Е. З., Лайхтер Л. Б. и др.*//Пласт. массы. 1982. № 10. С. 26—28.
89. *Завадская В. П., Лайхтер Л. Б., Земскоея Е. З. и др.*//Ингибиторы коррозии металлов: Сб. науч. тр. М.: 1980. С. 113—114.
90. *Балезин С. А., Малашенко Т. Г., Земскова Е. З., Малинин Л. Н.*//Ингибиторы коррозии металлов: Сб. науч. тр. М.: 1976. С. 114.
91. *Лайхтер Л. Б., Земскова Е. З., Малашенко Т. Г. и др.* Состояние изготовления тары, консервации и упаковывания приборной продукции и пути ее усовершенствования: Тез. докл. Гомель. 1979. С. 6—7.
92. *Нагина А. Я., Михальская А. И., Смовдоренко М. П., Нечесова Э. И.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1983. № 1. С. 35.
93. *Рубинштейн Ф. И., Чельцова М. С., Савченкова В. П., Запорожец В. Д.*//Лакокрас. материалы и их примен. 1980. № 3. С. 60.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТЕХНОЛОГИЯ ОКРАШИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ*

Технологический процесс окрашивания включает следующие операции: подготовку поверхности под окраску, нанесение покрытий и их отверждение (сушку) [29, 55].

Подготовка поверхности под окраску

Эксплуатационные характеристики и срок службы лакокрасочных покрытий во многом зависят от способа и чистоты подготовки поверхности. Цель подготовки — удаление с поверхности любых загрязнений и наслоений, мешающих непосредственному контакту покрытия с металлом. К ним относятся оксиды (окалина, ржавчина), масляные, жировые и механические загрязнения, старые полимерные покрытия.

Способы подготовки поверхности можно разделить на три основные группы: механические, термические и химические.

Механические способы очистки

Из механических способов подготовки поверхности особенно распространена струйная абразивная и гидроабразивная обработка: пескоструйная, гидропескоструйная, дробеструйная, дробеметная. Очистка этим способом заключается в воздействии на металлическую поверхность частиц абразивов, поступающих с большой скоростью и обладающих в момент соударения с металлом значительной кинетической энергией. Поверхность металла при этом становится шероховатой (углубления достигают 0,04—0,1 мм), что способствует улучшению адгезии покрытий. Однако струйная абразивная обработка применима только при окрашивании толстостенных изделий (толщиной более 3 мм); изделия с более тонкими стенками могут при такой обработке деформироваться.

При пескоструйной и гидропескоструйной очистке обычно применяют безглинистый кварцевый песок с размером частиц 0,5—2,5 мм, карбид кремния, плавленый оксид алюминия. Абразивом при дробеструйном и дробеметном способах обработки служит литая или колотая чугунная, а также стальная дробь с размером частиц не более 0,8 мм или дробь, рубленная из стальной проволоки диаметром 0,3—1,2 мм. Для очистки поверхности черных металлов наиболее целесообразно применять колотую дробь с размером частиц не более 0,8 мм. Эффективность очистки при этом повышается в 1,5—2 раза по сравнению с очисткой литой дробью. Легкие металлы и сплавы (алюминий,

---

* *Денкер И. И.* Технология окраски изделий в машиностроении. М.: Высшая школа, 1984. 287 с. ил.

магниевые сплавы и др.) обрабатывают мягкими абразивами — порошками из сплавов алюминия (иногда с добавлением 5—6% чугунного песка). Наиболее дешевым абразивом является кварцевый песок. Однако он быстро изнашивается (дробится); при этом образуется мелкая пыль, вредно действующая на здоровье работающих, поэтому его используют ограниченно — только в автоматических установках с хорошей герметизацией и вентиляцией, предотвращающих распространение пыли в помещения.

Металлический песок в отличие от кварцевого почти не образует пыли, расход его значительно меньше, а эффективность механического воздействия также достаточно высока. Очистка с помощью металлического песка (дроби) осуществляется в закрытых камерах или кабинах, снабженных приточно-вытяжной вентиляцией.

Для дробеструйной очистки применяют аппараты различных типов. Наибольшее распространение получили одно- и двухкамерные аппараты периодического и непрерывного действия, в которых дробь распыляется под давлением 0,5—0,7 МПа. Производительность аппаратов по очищаемой поверхности — от 1 до 8 м^3/ч.

Дробеметная очистка от дробеструйной отличается тем, что поток дроби создается не сжатым воздухом, а под воздействием центробежной силы от вращающегося с высокой частотой (2500—3000 об/мин) ротора — турбинного колеса с лопатками. Дробеметный способ в 5—10 раз производительнее дробеструйного и в несколько раз экономичнее; при его применении запыленность помещений минимальная. К недостаткам дробеметного способа можно отнести быстрый износ лопаток (срок службы литых чугунных лопаток не превышает 80 ч) и непригодность для обработки изделий сложной формы.

При гидроабразивной очистке используется суспензия или взвесь абразива в жидкой среде. Абразивами в этом случае служат кварцевый песок, гранит, электрокорунд, стекло, молотый шлак и другие твердые порошковые материалы дисперсностью 0,15—0,50 мм, а жидкой средой — вода с добавлением ПАВ и ингибиторов коррозии. В частности, для обработки изделий из черных металлов применяют суспензию, состоящую из кварцевого песка или электрокорунда, нитрита натрия и кальцинированной соды. Для гидропескоструйной очистки применяют аппараты марок ГПА-3, ТО-266, ГК-2, ТВ-210 нагнетательного и всасывающего типа, в которых пульпа подается под давлением 0,5—0,6 МПа.

Термические способы очистки

Удаление окалины, ржавчины, старой краски, масел и других загрязнений с поверхности можно проводить термическим способом, например путем нагревания изделий пламенем газокислородной горелки (огневая очистка), электриче-

ской дуги (воздушно-электродуговая очистка) или отжига в печах при наличии окислительной или восстановительной среды.

При огневой и воздушно-электродуговой очистке металл (стальные слитки, слябы) быстро нагревают до 1300—1400 °С. При этом загрязненный поверхностный слой сгорает и частично оплавляется, после чего его механически удаляют, а металл охлаждают.

Отжиг в восстановительной (защитной) атмосфере применяют при подготовке поверхности рулонного металла. Стальной прокат нагревают в атмосфере азотно-водородной смеси (93% N_2 и 7% H_2) до 650—700 °С. Присутствующие на поверхности следы смазки возгоняются, а оксиды железа восстанавливаются до металлического железа.

Термическое удаление органических загрязнений (старые покрытия, жировые и масляные отложения) удобно проводить в окислительной среде. При нагревании до 450—500 °С большинство органических веществ возгоняется, разлагается или сгорает. Однако во избежание образования кокса изделия отжигают при более высоких температурах (600—800 °С) в огневых конвективных или терморадиационных (открытых или муфельных) печах, снабженных вентиляцией. Можно применять также газовые или керосиново-кислородные горелки.

Термические способы очистки экономичны и производительны, однако их можно применять лишь для изделий с толщиной стенки не менее 5 мм во избежание коробления и деформации металла.

Химические способы очистки

Обезжиривание. На металлической поверхности изделий, подлежащей окрашиванию, обычно содержатся жировые и другие загрязнения, поскольку многие металлические детали и полуфабрикаты (в частности, из алюминиевых сплавов) при хранении защищают различными смазками. Кроме того, изделия могут загрязняться в процессе механической обработки.

Перед окрашиванием металлические поверхности должны быть обезжирены. Процесс обезжиривания может быть осуществлен различными методами, выбор которого определяется главным образом видом загрязнения, требуемой степенью очистки и стоимостью. Наибольшее применение получили методы обезжиривания щелочными растворами, органическими растворителями и эмульсионными составами.

Обезжиривание в водных щелочных растворах основано на химическом разрушении омыляемых жиров и масел и солюбилизации, а также эмульгировании неомыляемых загрязнений. В качестве электролитов применяются гидроксид и карбонат натрия, силикат натрия (жидкое стекло), тринатрийфосфат и пирофосфат натрия. Для повышения обезжиривающей способности этих соединений в них вводят по-

верхностно-активные вещества — эмульгаторы ОП-4, ОП-7, синтанол ДС-10, ДНС и др.).

Выбор обезжиривающего состава зависит от степени загрязненности, типа производства (единичное или серийное); режим обработки определяется методом обработки (в ваннах, распылением). Широко используются также готовые моющие средства: КМ-1, КМЭ-1, МЛ-52.

При наличии в водных растворах эмульгаторов (жидкое стекло, ОП-7 или ОП-10) животные жиры омыляются, образуя растворимые мыла, а остатки минеральных масел эмульгируют. Жидкое стекло способствует также уменьшению агрессивного воздействия раствора на алюминий. Образование эмульсии и перемешивание растворов ускоряет отделение частиц жира от поверхности металла.

Обезжиривание деталей в свежеприготовленном растворе продолжается не более 3 мин, а по мере расходования гидроксида натрия — не более 5 мин. Передержка в ванне обезжиривания приводит к растрескиванию поверхности деталей и образованию труднорастворимых фосфатов.

Жировые загрязнения, собирающиеся на поверхности раствора, нужно периодически удалять через сливной карман ванны. После обезжиривания детали промывают сначала в теплой проточной воде при температуре не ниже 20 °С, а затем в холодной воде.

Качество обезжиривания можно контролировать по виду стекающей пленки холодной воды. С хорошо обезжиренной поверхности вода стекает сплошным потоком; если вода задерживается на поверхности в виде капель, обезжиривание следует повторить. Детали, имеющие различные сварные соединения, не подвергают обезжириванию в щелочных растворах, так как они с трудом удаляются из межшовного пространства.

Обезжиривание в органических растворителях основано на растворении масляных и жировых загрязнений. Для этих целей применяют растворители, обладающие высокой активностью по отношению к загрязнениям, стабильностью, низким поверхностным натяжением, умеренной летучестью. Наибольшее распространение получили алифатические и хлорированные углеводороды. Последние негорючи, но более токсичны, чем алифатические, что обусловливает необходимость проведения процесса обезжиривания в специальных установках закрытого типа.

Обезжиривание деталей в хлорированных углеводородах производят последовательно в двух фазах: паровой и жидкой. Используют также двухфазную систему. Сущность процесса состоит в том, что в установку заливают воду и не смешивающийся с ней органический растворитель. В качестве растворителя для двухфазной системы применяют метиленхлорид и трихлорэтилен. При обработке деталей в двухфазной системе удаляются не только жировые, но и водорастворимые соединения.

Очищенные детали некоторое время выдерживают в слое воды. После выгрузки из установки детали промывают водой для удаления капель растворителя и частичек грязи, а затем сушат горячим воздухом.

Обезжиривание растворителями можно применять практически для любых металлов. Однако для обезжиривания алюминия, магния и их сплавов можно применять трихлорэтилен только с добавлением ингибитора во избежание взаимодействия растворителя с металлической поверхностью.

Эмульсионное обезжиривание — комбинированный способ, который позволяет использовать преимущества очистки органическими растворителями и водными щелочными растворами. Наиболее распространены эмульсии на основе хлорированных углеводородов и водных щелочных растворов, стабилизированные ПАВ. Эти эмульсии взрыво- и пожаробезопасны. При наличии в эмульсиях таких растворителей, как трихлорэтилен и метиленхлорид, их можно использовать не только для обезжиривания, но и для удаления старых красок.

Обезжиривание с помощью ультразвука. Обезжиривание растворителями, щелочными и эмульсионными моющими составами ускоряется при проведении процесса в ультразвуковом поле. Этот способ очистки нашел применение для удаления из изделий небольших размеров с глубокими или глухими отверстиями масла, нагара, остатков полировочных паст и других загрязнений. Ультразвуковой метод очистки основан на создании высокочастотных колебаний в жидкостях, применяемых в качестве моющих растворов. Сообщаемые жидкостям колебания обладают большой механической энергией, обеспечивающей разрушение и отрыв частичек загрязнений при непрерывной подаче раствора на поверхность изделий. В зависимости от состава и свойств загрязнений процесс может длиться от нескольких секунд до нескольких минут. Ультразвуковую очистку проводят в специальных ваннах, снабженных магнитострикционными, пьезокерамическими или ферритовыми преобразователями. Наиболее распространены ультразвуковые ванны УЗВ-15м, УЗВ-16м и УЗВ-18м.

Травление. Окалину, ржавчину и другие оксиды чаще всего удаляют с поверхности металлов травлением в растворах кислот. Для черных металлов в качестве травильных растворов наиболее широко используют серную, соляную и ортофосфорную кислоты с различными добавками. На углеродистых сталях окалина состоит из нескольких слоев оксидов железа — FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3.

Оксиды железа растворимы в минеральных кислотах; особенно хорошо растворим оксид FeO, который стравливается в первую очередь и способствует отслаиванию лежащих выше слоев.

Растворение окалины протекает по химическому и электрохимическому механизмам. Процесс растворения можно разде-

лить на четыре периода. В первый период происходит пропитка окалины кислотой, незначительное растворение оксидов и металла на дне пор и трещин в окалине; металл при этом практически не растворяется. Во втором периоде продолжается пропитка окалины раствором кислоты и начинается химическое и электрохимическое растворение оксидов. В конце периода возможно протекание нового процесса — отложения солей продуктов коррозии в порах и трещинах. Третий период, в течение которого удаляется около 70% окалины, характеризуется высокими скоростями растворения окалины. В середине периода начинает выделяться водород, разрыхляющий и отрывающий окалину. Растворение стали происходит преимущественно в результате работы гальванических пар металл — окалина; кроме того, протекает коррозия металла с водородной деполяризацией. В четвертом периоде происходит электрохимическое растворение остатков окалины и отслаивание водородом труднорастворимой составляющей окалины Fe_3O_4. За этот период удаляется 25—30% окалины и происходит интенсивное растворение металла.

Следует отметить, что растворимость оксидов металлов и скорость растворения окалины в соляной кислоте выше, чем в серной, при равной концентрации. Кроме того, она менее активно реагирует с железом, поэтому потери металла при травлении в соляной кислоте несколько меньше. В соляной кислоте удаление окалины происходит преимущественно за счет ее растворения, тогда как в серной кислоте — в основном за счет ее отрыва от поверхности в результате подтравливания металла и разрыхления окалины выделяющимся водородом.

Для уменьшения растворения металла и его наводораживания в состав травильных растворов вводят ингибиторы коррозии: катапин, ЧМ, БА-6, ПКУ, И-1-А и др.

Травление металлов в фосфорной кислоте проводят значительно реже, чем в серной и соляной, из-за ее меньшей активности и более высокой стоимости. Фосфорную кислоту используют для удаления ржавчины при небольших степенях загрязнения металла. В этом случае пригодны разбавленные (1—2%-ные) растворы H_3PO_4, которые наряду с растворением оксидов вызывают пассивирование металла — образование на поверхности нерастворимых фосфатов железа. Преимуществом применения фосфорной кислоты является также то, что после обработки этой кислотой не требуется столь тщательная промывка металла, как при использовании серной и соляной кислот.

Травление металла проводят в ваннах и струкных камерах. В последнем случае применяются травильные растворы более низкой концентрации, а процесс проводится при более высоких температурах. Производительность при этом значительно возрастает.

Для удаления продуктов коррозии с поверхности крупногабаритных изделий применяют специальные жидкие или вязкие

составы (пасты). Их приготовляют путем введения в жидкие травильные растворы наполнителей (инфузорной земли, асбеста, каолина) и полимеров. Пасты наносят на поверхность шпателем и выдерживают 1—6 ч. После этого поверхность промывают водой, наносят пассивирующую пасту и через 0,5 ч снова промывают и высушивают.

Удаление старых покрытий. Химический способ удаления с поверхности изделия старых покрытий основан на растворении, набухании или химическом разрушении пленки, т. е. превращении пленки в состояние, при котором она легко может быть снята с поверхности механическим путем.

Для удаления покрытий применяют смывки, а также некоторые эмульсии. Как правило, смывки состоят из органических растворителей, загустителей, замедлителей испарения и эмульгаторов. Для предотвращения стекания наносимых на поверхности смывок в них вводят загустители, например нитрат целлюлозы, этил- и метил-целлюлозу, а для замедления улетучивания в смывки вводят небольшие количества воскообразных веществ, чаще всего парафин. В этом случае требуется дополнительная промывка поверхности органическими растворителями для удаления остатков парафина.

В качестве растворителей в основном применяют метиленхлорид вместе со спиртами, кетонами и сложными эфирами. В некоторые смывки с целью ускорения проникновения в старые покрытия вводят кислоты.

Отечественной промышленностью выпускаются смывки следующих марок: СД(СП), АФТ-1, СП-6 и СП-7, СПС-1. Органические смывки наносят на поверхность шпателем. Через 5—30 мин после нанесения набухшее покрытие удаляют механически или смывают струей воды.

Фосфатирование поверхности — способ подготовки поверхности, заключающийся в создании на металле пленки, состоящей из нерастворимых фосфатов, которые в сочетании с лакокрасочной пленкой обеспечивают повышенную стойкость покрытию. Мелкокристаллическая структура фосфатной пленки способствует хорошей впитываемости лакокрасочных материалов и тем самым улучшает их адгезию. Кроме того, при местном повреждении лакокрасочной пленки и фосфатного слоя распространение ржавчины локализуется, тогда как на нефосфатированном металле ржавчина быстро распространяется под пленкой краски. В основном фосфатированию подвергают сталь, цинк и оцинкованную сталь.

Фосфатирование проводят окунанием изделия в ванну с фосфатирующим раствором или распылением раствора в струйной камере. Последний способ предпочтительнее, так как при его использовании равномерность фосфатного слоя по толщине возрастает, уменьшается масса покрытия; при этом образуется более плотный слой.

Наибольшее применение в промышленности получили цин-

кофосфатные растворы, в которых содержатся монофосфат цинка, азотная и фосфорная кислоты. Выпускаются также и готовые к применению жидкие фосфатирующие концентраты: КФ-1, КФ-3, КФА-4А и др.

После фосфатирования проводится промывка изделий водой, а затем пассивирование поверхности.

Анодное окисление. Лакокрасочные материалы имеют плохую адгезию к алюминиевым сплавам, особенно в условиях повышенной влажности. Для улучшения адгезии и повышения защитных свойств лакокрасочных покрытий алюминиевые сплавы подвергают анодному окислению. Анодным окислением, или анодированием, называют процесс электрохимической обработки алюминия и его сплавов в электролите для получения на поверхности оксидной пленки. В качестве электролитов применяют серную кислоту, реже — хромовую и щавелевую кислоты.

Основным способом анодного окисления деталей из алюминиевых сплавов является сернокислотный. К преимуществам этого способа по сравнению с другими относят наибольшую скорость оксидирования, более низкую стоимость электролита и меньший расход электроэнергии. В серной кислоте анодируют листовой материал, деформируемые сплавы всех марок и механически обработанные детали. Этот способ не пригоден для оксидирования деталей, имеющих клепаные соединения, сборочные узлы, состоящие из разных металлов, а также литые детали с порами.

Кроме анодирования в серной кислоте применяют метод анодного оксидирования в хромовой кислоте. Его используют для подготовки деталей из литейных сплавов. В растворе хромовой кислоты не рекомендуется анодировать сплавы, в которых содержание меди превышает 6%. Медь растворяется в хромовой кислоте быстрее, чем в серной, поэтому получаемая оксидная пленка обладает недостаточными защитными свойствами.

Анодирование деталей в хромовой кислоте проводят так же, как и в серной. Поскольку электропроводность растворов хромовой кислоты ниже, чем электропроводность растворов серной кислоты, необходимо применять более высокое напряжение и подогрев электролита. Образующиеся при оксидировании бесцветные или серые анодные пленки обладают небольшой толщиной (3 мкм), но они более плотны, чем пленки, получаемые в серной кислоте. Адгезия лакокрасочных покрытий к поверхностям, анодированным в серной или хромовой кислоте, примерно одинакова.

Химическое оксидирование, или хроматирование, находит широкое применение. Цель оксидирования — улучшение декоративных и защитных свойств металлов. Образующиеся на поверхности металла покрытия способствуют значительному повышению адгезии лакокрасочных материалов. Преимуществами этого способа по сравнению с анодированием являются

простота, экономичность и малая продолжительность процесса. Покрытия, получаемые химическим оксидированием, используют не только как подслой для лакокрасочных покрытий, но и для временной защиты деталей при хранении на отапливаемых складах. Оксидированию подвергают как черные, так и цветные металлы. Оксидные покрытия применяют в комбинации с лакокрасочными покрытиями и самостоятельно. По защитной способности они значительно уступают фосфатным, поэтому оксидирование чаще применяют при подготовке под окраску поверхности цветных металлов; черные металлы преимущественно фосфатируют.

Из цветных металлов химическому оксидированию чаще всего подвергают алюминий, магний, медь, цинк и их сплавы. В качестве окислителей применяют хромовую кислоту и ее соли, нитриты и персульфаты щелочных металлов. Оксидирование проводят в кислой или щелочной среде; продолжительность оксидирования при 15—20 °С составляет 10—20 мин. После оксидирования детали промывают в холодной, затем в теплой воде, после чего сушат при температуре не выше 60 °С или обдувают теплым воздухом.

Способы нанесения лакокрасочных материалов

Ручные способы нанесения лакокрасочных материалов — кистью, ручными валиками, тампонами, а также с использованием аэрозольных баллонов — применяют при небольших объемах окрасочных работ, преимущественно в быту. В ряде отраслей машиностроения также применяют ручные способы окрашивания — при применении материалов, содержащих высокотоксичные компоненты, например свинцового сурика, соединений меди и др.

Ручные способы окрашивания экономичны. К их недостаткам можно отнести невысокую производительность и большую трудоемкость.

Окунание и облив применяют главным образом для получения грунтовочных и однослойных покрытий на изделиях различной сложности.

Принцип нанесения окунанием и обливом основан на смачивании окрашиваемой поверхности жидким лакокрасочным материалом и удержании его на ней в тонком слое за счет вязкости материала и адгезии. Достоинствами этого способа является простота применяемого оборудования и хорошее качество получаемых покрытий. К недостаткам этих способов можно отнести относительно большие потери материалов и некоторую неравномерность толщины покрытий по высоте. Этого можно избежать при выдерживании свежеокрашенных изделий в парах растворителей. Такой способ, называемый струйным обливом, нашел широкое применение на предприятиях сельскохозяйственного, тракторного и транспортного машиностроения. Он явля-

ется одним из самых высокопроизводительных способов нанесения лакокрасочных материалов, обеспечивающих хорошие санитарно-гигиенические условия труда.

Сущность метода струйного облива с последующей выдержкой изделий в парах растворителей заключается в следующем. Изделия на подвесном конвейере движутся внутри установки. При прохождении изделий через зону окрашивания они обливаются лакокрасочными материалами из системы сопл. В паровой зоне туннеля поддерживается концентрация паров растворителей в пределах 15—20 мг/л. В этих условиях испарение растворителей из свежеокрасочных изделий замедляется, что способствует растеканию лакокрасочного материала по окрашиваемой поверхности и образованию более равномерного по толщине покрытия, чем при окунании.

Пневматическое распыление — один из наиболее распространенных способов окраски. Этим способом наносят около 70% производимых лакокрасочных материалов. При пневматическом распылении лакокрасочный материал дробится струей сжатого воздуха. Образовавшийся аэрозоль при столкновении с изделием коагулирует, и на поверхности изделия оседает слой наносимого материала. Этим способом можно наносить на поверхность равномерные слои грунтовки, лака, эмали (в том числе быстросохнущие), производить окрашивание по недосушенным грунтовкам или слою краски, имеющему «отлип».

К недостаткам метода пневматического распыления можно отнести туманообразование, что ухудшает санитарно-гигиенические условия труда и приводит к значительным потерям лакокрасочных материалов (до 25—55%). Кроме того, при его применении возрастает расход растворителей на доведение лакокрасочного материала до требуемой вязкости.

При пневмораспылении температура лакокрасочных материалов при выходе из сопла форсунки резко понижается. Это связано с адиабатическим расширением воздуха и испарением растворителей. Снижение температуры в зоне распыления и частичное улетучивание растворителей приводит к значительному повышению вязкости распыленного материала, что препятствует его растеканию. Поэтому нередко приходится наносить лаки и краски с заведомо более низкой вязкостью (разбавленные большим количеством растворителя). Вязкость может быть снижена путем подогрева лакокрасочных материалов или поверхности, на которую они наносятся.

Нагревание лакокрасочных материалов позволяет значительно повысить эффективность и экономичность процесса окраски изделий. Благодаря снижению вязкости при нагревании появляется возможность применять более вязкие материалы, не прибегая к их дополнительному разведению растворителями.

Для нанесения подогретых лакокрасочных материалов применяют стационарные установки типа УГО и краскораспылители, снабженные портативными нагревателями.

Для нанесения лакокрасочных материалов применяют ручные краскораспылители различных марок: КР-10, КРУ-1М, О-45, ЗИЛ, ГАЗ, КРМ, С-592 и др. Способ нанесения лакокрасочных материалов ручными краскораспылителями имеет много недостатков, поскольку производительность и качество окраски во многом определяются работой аппаратчика. Поэтому при поточном производстве изделий, имеющих одинаковые размеры и относительно правильную форму, рекомендуется применять автоматические краскораспылители, снабженные исполнительными механизмами для автоматического включения и выключения. В машиностроении наиболее широко используют автоматический краскораспылитель КА-1.

Безвоздушное распыление. По этому методу лакокрасочный материал распыляется под воздействием высокого гидравлического давления, создаваемого насосом во внутренней полости распыляющего устройства и вытесняющего лакокрасочный материал через отверстие сопла. При этом потенциальная энергия лакокрасочного материала, находящегося под давлением, при выходе его в атмосферу переходит в кинетическую, и диспергированный лакокрасочный материал движется по направлению к окрашиваемому изделию. При выходе лакокрасочного материала из сопла распылителя со скоростью, превосходящей критическую для данной вязкости, легколетучая часть растворителя, входящего в состав лакокрасочного материала, интенсивно испаряется, что сопровождается значительным увеличением объема материала и его дополнительным диспергированием.

Применение метода безвоздушного распыления под высоким давлением лакокрасочных материалов благодаря уменьшению потерь на туманообразование позволяет уменьшить расход лакокрасочных материалов (на 20%) и растворителей за счет более высокой вязкости материалов. К недостаткам метода следует отнести трудность применения его для окраски изделий сложной конфигурации.

Методом безвоздушного распыления можно наносить лакокрасочные материалы краскораспылителями как с подогревом (УБР-3), так и без подогрева (Факел-3; Радуга-0,63П; ВИЗА-1; ВИЗА-2; КИТ-1654). Установка КИТ-1654 применяется также для нанесения высоковязких составов, мастик и тиксотропных материалов.

Электростатическое распыление. Принцип метода окрашивания в электрическом поле высокого напряжения заключается в следующем. Между двумя электродами, находящимися под напряжением и расположенными на некотором расстоянии друг от друга, создается электрическое поле. Одним из электродов является окрашиваемое изделие (положительный заземленный электрод), а другим — коронирующий (отрицательный) электрод. В создавшееся между ними постоянное электрическое поле высокого напряжения вводят распыленный лакокрасочный материал, частицы которого, заряжаясь от ионизированного

воздуха или кромки электрода, движутся по силовым линиям электрического поля и осаждаются на заземленном изделии, образуя на его поверхности равномерное покрытие.

В электрическом поле можно распылять только лакокрасочные материалы, обладающие определенными электрическими свойствами (например, удельное объемное сопротивление — $1 \cdot 10^6$—$1 \cdot 10^7$ Ом·см; диэлектрическая проницаемость 6—10).

Для окраски изделий в электрическом поле применяют ручные электростатические распылители или распылительные устройства, смонтированные стационарно на отдельных стойках.

Электроосаждение — один из наиболее перспективных способов нанесения лакокрасочных материалов, заключающийся в осаждении лакокрасочного материала в виде концентрированного осадка на поверхности изделий под воздействием постоянного электрического тока. Осаждение осуществляется в результате придания частицам лакокрасочного материала, находящимся в электропроводящей жидкой среде, электрического заряда, противоположного по знаку заряду покрываемого изделия. Если лакокрасочный материал способен в данной среде переходить в ионное состояние, то его перенос осуществляется за счет заряда ионов — катионов, или анионов. В зависимости от того, чем служит окрашиваемое изделие — анодом или катодом — различают анодное осаждение (анафорез) или катодное (катафорез). Необходимым условием для электроосаждения является наличие электропроводящей среды. Этим способом наносят водные и органодисперсии полимеров и олигомеров.

В промышленности наиболее широко используется метод анодного электроосаждения, при котором изделие, находящееся в ванне, является анодом, а корпус ванны — катодом. Все большее применение начинает получать метод катодного электроосаждения. При данном методе окрашиваемое изделие является катодом, а в качестве анода применяются специальные пластины; ванна при этом заземляется. Применяя метод катодного осаждения, удается получать покрытия с высокой коррозионной стойкостью и равномерное по толщине. Объясняется это тем, что при катодном осаждении не протекает окислительная реакция связующих с кислородом, поскольку на катоде выделяется водород.

Автофоретическое осаждение — новый способ нанесения дисперсионных лакокрасочных материалов без применения электрического тока. Способ основан на «пристенной» коагуляции водных дисперсий (латексов) пленкообразующих веществ, стабилизированных ионогенными ПАВ, путем создания градиента концентрации электролита на границе поверхность — среда. Для получения покрытий этим способом используют латексы различных пленкообразователей. Электролитами служат неорганические и органические кислоты — фтористоводородная, фосфорная, винная и др. Скорость растворения металла и стабильность дисперсий регулируют введением окислителей, ПАВ,

а также применением различных способов подготовки поверхности металла.

Главные достоинства этого способа — высокая сплошность покрытий, отсутствие затрат электроэнергии и возможность получения покрытий на изделиях любой сложности.

Нанесение порошковых лакокрасочных материалов

Все приведенные выше способы нанесения применимы к жидким лакокрасочным материалам. Нанесение порошковых лакокрасочных материалов основано на их способности легко превращаться в аэрозоли, которые осаждаются на твердой поверхности в результате электризации аэрозольных частиц; контактирования аэрозоля с нагретой поверхностью; контактирования аэрозоля с липкой поверхностью подложки; конденсации аэрозоля на холодной поверхности.

Порошковые лакокрасочные материалы наносятся газопламенным методом, в псевдоожиженном слое, в электрическом поле и плазменным методом.

Метод газопламенного напыления заключается в том, что струя сжатого воздуха со взвешенными в ней частицами полимеров пропускается через пламя кислородно-ацетиленовой горелки. При этом частицы полимера нагреваются, расплавляются и струей воздуха направляются на нагретую поверхность. Прилипая к поверхности, частицы сплавляются и образуют сплошное покрытие, имеющее хорошую адгезию к металлу. Для газопламенного напыления применяется установка типа УПН.

Преимущество газопламенного напыления состоит в том, что при применении этого метода отпадает необходимость в растворителях и сушке покрытий.

Нанесение в псевдоожиженном слое. Детали, нагретые выше температуры плавления полимеров, погружаются в аппарат с пористым дном, где с помощью воздуха создается псевдоожиженный слой порошка. При этом на поверхности деталей образуется равномерное покрытие.

Нанесение в электрическом поле. Полимер в виде порошка поступает в зону электрического поля высокого напряжения, приобретает заряд соответствующей полярности и осаждается на металлической поверхности, которая имеет противоположный заряд. Полимер можно наносить автоматическими и ручными электростатическими распылителями; в ионизированном псевдоожиженном слое; в облаке заряженных частиц.

Плазменный метод нанесения состоит в том, что порошковый материал нагревается в потоке плазмы, имеющей температуру до 8000 °С, и, расплавляясь, с большой скоростью наносится на обрабатываемую поверхность. Плазму получают при пропускании инертного газа (аргона, гелия, азота) через

вольтову дугу. Быстрый нагрев (в течение нескольких секунд) в среде инертного газа позволяет предотвратить разложение полимера. При этом методе для нанесения лакокрасочного материала применяют плазменные распылители.

Способы отверждения покрытий

Процесс отверждения покрытий из лакокрасочных систем может проводиться в естественных условиях при температуре окружающего воздуха и в искусственно созданных условиях — при тепловом и радиационном воздействии на материал.

При выборе способа и режима отверждения (сушки) покрытий учитывают многие факторы: вид лакокрасочного материала, характер подложки, размеры и степень сложности покрываемого изделия, поточность производства и др. При этом следует учитывать экономичность, производительность, трудоемкость и энергоемкость метода и возможность получения покрытий высокого качества.

Отверждение в естественных условиях применяется в основном для быстросохнущих покрытий. Его можно использовать также и для некоторых «необратимых» покрытий (алкидных, эпоксидных, полиуретановых), особенно в тех случаях, когда покрытия наносят на крупные изделия, не помещающиеся в сушильные камеры, а также на изделия, в которых имеются неметаллические детали (резиновые, пластмассовые), не допускающие сушки при повышенных температурах.

Процесс сушки значительно ускоряется при непрерывной циркуляции воздуха, который уносит с поверхности окрашиваемого изделия пары растворителя. Однако скорость испарения растворителей не должна быть чрезмерно большой, так как в покрытии могут возникнуть внутренние напряжения, отрицательно влияющие на его свойства. Кроме того, при слишком быстром удалении растворителей из верхнего слоя покрытия вязкость этого слоя резко возрастает, и образуется поверхностная пленка, что затрудняет удаление растворителя из нижних слоев. При дальнейшей сушке пары оставшегося растворителя, стремясь улетучиться, раздувают образовавшуюся пленку, и в ней появляются мелкие пузыри, поры и другие дефекты. Режим сушки покрытия подбирают таким образом, чтобы улетучивание растворителей происходило постепенно: в начале сушки должны испаряться быстро улетучивающиеся растворители, а затем высококипящие растворители.

Отверждение в искусственно созданных условиях. Для ускорения формирования покрытий применяется нагревание. По способу подвода тепла к покрытию различают следующие способы отверждения: конвективный, терморадиационный, индукционный.

Конвективный способ отверждения осуществляется за счет передачи теплоты от окружающего воздуха или

топочных газов. Теплота, передаваемая поверхности, постепенно распространяется внутрь пленки, поэтому затвердевание покрытия происходит с поверхности раздела пленка — газовая среда.

Вследствие низкой теплопроводности газов в конвективной передаче теплоты покрытию принимают участие лишь слои, непосредственно контактирующие с изделием. Для улучшения теплопередачи рекомендуется перемешивание нагретых газов, что вызывает дополнительную затрату энергии. Следовательно, конвективный способ отверждения является малоэффективным и энергоемким. Однако широкое применение этого способа объясняется его универсальностью (пригоден для отверждения любых лакокрасочных материалов), равномерностью нагрева, простотой конструкции и легкостью эксплуатации сушильных установок.

Для конвективного отверждения применяют сушилки периодического (тупиковые или камерные) и непрерывного действия (проходные или коридорные), оборудованные тепловентиляционными агрегатами. По типу теплоносителя сушилки подразделяются на паровые, электрические, пароэлектрические, газовые.

Терморадиационный способ отверждения основан на использовании лучистой энергии, испускаемой нагретыми телами (лампы накаливания, металлические и керамические плиты, спирали, газовые горелки и др.).

Степень восприятия лакокрасочными материалами лучистой энергии с различной длиной волны неодинакова, соответственно различен и эффект ее действия при отверждении. Непигментированные жидкие лакокрасочные материалы, а также твердые покрытия в слоях до 50 мкм достаточно проницаемы для ИК-лучей; при этом проницаемость уменьшается с увеличением длины волны. Эта закономерность сохраняется и для порошковых материалов. По мере формирования покрытий проницаемость порошковых пленкообразователей для ИК-лучей резко возрастает.

На терморадиационное отверждение покрытий влияют и такие факторы как масса и теплофизические свойства материала подложки, мощность излучателя, его расстояние от окрашиваемой поверхности. На толстостенных подложках с большой теплопроводностью покрытия формируются медленнее, чем на тонкостенных с малой теплопроводностью.

При терморадиационном отверждении существенно ускоряется подвод теплоты к изделию, в результате чего резко сокращается стадия подъема температуры окрашенного изделия. Нагревание слоя лакокрасочного материала осуществляется не снаружи, а изнутри, от подложки, что обеспечивает беспрепятственный выход летучих продуктов из пленки. Благодаря этому существенно ускоряется процесс формирования покрытий: при терморадиационном нагреве продолжительность отверждения

по сравнению с конвективным способом сокращается в 2—10 раз.

Для отверждения покрытий под действием ИК-излучения применяют сушильные камеры непрерывного и периодического действия. В качестве источников излучения используют специальные лампы накаливания, панельно-плиточные нагреватели, трубчатые электрические нагреватели с алюминиевыми рефлекторами и др.

Индукционный способ отверждения основан на том, что окрашенное изделие помещают в переменное электромагнитное поле токов различных частот. Нагрев происходит за счет вихревых токов, индуцируемых в подложке из ферромагнитных материалов. Для отверждения покрытий применяют сушильные установки в виде металлических щитов или камер, в которых смонтированы кассеты с набором нагревательных элементов — индукторов. При прохождении переменного тока по виткам индуктора создается мощное пульсирующее магнитное поле. Если в непосредственной близости от индукторов поместить окрашенное изделие, то оно будет нагреваться, передавая тепло покрытию. Нагрев можно производить с любой скоростью и до любой температуры. Обычно отверждение покрытий проводят при 100—300 °С. Продолжительность сушки покрытий (например, алкидных) составляет 5—30 мин.

Установки с индукционным обогревом применяют в промышленности для отверждения покрытий на вагонах, контейнерах, стальной ленте, проволоке и других изделиях.